Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Flüssigkeiten und Salzlösungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

am 22. März 1893

VON

Otto Schönrock

aus Berlin.

OPPONENTEN:

Hr. Dd. phil. Vahlen.
- Fischer, Assistent am Königl. Meteorologischen Institut.
- Dr. phil. Röber.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstr. 158.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0023

I. Geschichtlicher Überblick.

Im Verlauf seiner Experimentaluntersuchungen hat Faraday[1]) zum ersten Male durch die Entdeckung der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene in festen und flüssigen Körpern eine direkte Beziehung zwischen Licht und magnetischen sowie elektrischen Kräften festgestellt. Diese wichtige Entdeckung wurde bald Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, an denen sich Böttger[2]), Pouillet[3]), Ruhmkorff[4]) und Matthiessen[5]) beteiligten. Durch die Bemühungen der genannten Physiker wurden nicht nur Faraday's Beobachtungen vollkommen bestätigt, sondern man lernte auch bequemere Methoden zur Beobachtung der merkwürdigen Erscheinung kennen.

Die schon von Faraday aufgestellten Gesetze, dass die Grösse der Drehung der Länge der durchstrahlten Schicht und der der Richtung des Lichtstrahles parallelen Intensitätskomponente des magnetischen oder elektrischen Feldes direkt proportional ist, wurden durch die Untersuchungen von G. Wiedemann[6]) und Verdet[7])

---

[1]) Faraday, Pogg. Ann. 68, 105. 1846. — 70, 283. 1847. Phil. Trans. 1, 4. 1846. Phil. Mag. (3) 28, 294. 1846. — (3) 29, 153. 1846. — (3) 29, 249. 1846. Ann. ch. phys. (3) 17, 359. 1846. Arch. sc. phys. Genève. 1, 70. 1846. — 1, 385. 1846. — 3, 338. 1846. Journal l'Institut. 15, 103. 1847.

[2]) Böttger, Pogg. Ann. 67, 290. 1846. — 67, 350. 1846.

[3]) Pouillet, Compt. rend. 22, 135. 1846.

[4]) Ruhmkorff, Ann. ch. phys. (3) 18, 318. 1846. Compt. rend. 23, 417. 1846. — 23, 538. 1846.

[5]) Matthiessen, Compt. rend. 24, 969. 1847. — 25, 20. 1847. — 25, 173. 1847. Pogg. Ann. 73, 65. 1848.

[6]) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 82, 215. 1851. Ann. ch. phys. (3) 34, 121. 1852.

[7]) Verdet, Ann. ch. phys. (3) 41, 370. 1854. — (3) 43, 37. 1855. — (3) 52, 129. 1858. — (3) 69, 415. 1863. Compt. rend. 38, 613. 1854. — 39, 548. 1854. — 43, 529. 1856. — 44, 1209. 1857. — 45, 33. 1857. — 57, 670. 1863. — 61, 630. 1865. Pogg. Ann. 100, 172. 1857.

bestätigt. Die Drehung der Polarisationsebene, welche ein einziger Magnetpol in verschiedenen Entfernungen hervorbringt, untersuchte Bertin[1]) und fand, dass wenn man die Entfernungen in arithmetischer Reihe wachsen lässt, die entsprechenden Drehungen in nahezu geometrischer Reihe abnehmen. Als weiteres Gesetz ergab sich nach G. Wiedemann, dass die Drehung der Polarisationsebene bei abnehmender Wellenlänge des hindurchgehenden Lichtes stetig zunimmt, eine Beobachtung, welche Verdet dahin erweiterte, dass die Drehung bei gleicher magnetisierender Kraft angenähert dem Quadrat der Wellenlänge der jeweiligen Lichtart umgekehrt proportional ist.

Bei optisch aktiven Körpern ist nach den Versuchen Edmond Becquerel's[2]) die elektromagnetische Drehung gleich gross, mag sie in der gleichen oder in der entgegengesetzten Richtung stattfinden wie die dem Körper eigentümliche Drehung der Polarisationsebene. Für Lösungen fand Verdet, dass das magnetische Drehvermögen gleich der Summe der Drehvermögen des Lösungsmittels und der gelösten Substanz ist. So fand er z. B. das Drehvermögen des Zinnchlorürs aus drei verschieden konzentrierten Lösungen zu 2,79, 2,81 und 2,71, also unabhängig von der Konzentration. Dieses für die Berechnung der Drehung gelöster Substanzen fundamentale Gesetz wurde durch die Beobachtungen von Quincke[3]) zweifelhaft gemacht. Perkin jedoch sowohl wie Herr Dr. Jahn erkannten, dass das Verdet'sche Gesetz mit grosser Annäherung zutrifft. Weitere Untersuchungen von Verdet machten es notwendig, zwei Arten von magnetischem Drehvermögen zu unterscheiden, ein positives wie das des Wassers und ein negatives wie das der Eisensalze. Bei den Körpern mit positivem magnetischen Drehvermögen wird die Polarisationsebene in derselben Richtung gedreht, in welcher der galvanische Strom fliesst.

Schon von Faraday wurde experimentell erwiesen, dass die chemische Natur der durchstrahlten Substanz von Einfluss auf die

---

[1]) Bertin, Pogg. Ann. 74, 143. 1848. — 75, 420. 1848. Ann. ch. phys. (3) 23, 5. 1848. — (3) 58, 90. 1860. Compt. rend. 26, 216. 1848. — 28, 500. 1849.

[2]) Edmond Becquerel, Ann. ch. phys. (3) 17, 437. 1846. — (3) 28, 283. 1850. Compt. rend. 22, 952. 1846.

[3]) Quincke, Wied. Ann. 24, 606. 1885.

Drehung ist. De la Rive[1]) fand ferner, dass für isomere Verbindungen die Drehungen nicht immer gleich gross sind, und zwar schienen seine Beobachtungen dafür zu sprechen, dass mit steigendem Siedepunkt die Drehungen grösser werden. Derselbe Forscher untersuchte den Einfluss der Temperatur auf die elektromagnetische Drehung. Es ergab sich, dass die Drehung mit der Erhöhung der Temperatur schneller abnimmt als die Dichte der betreffenden Substanz. Jedoch ist dieser Einfluss der Temperatur, wie auch Perkin hervorgehoben hat, ein sehr geringfügiger. Zu demselben Resultat führten die Untersuchungen von Lüdtge[2]) und Bichat[3]). Der letztere erwies des weiteren, dass die Verhältnisse der Drehungen der verschiedenen Farben bei höheren Temperaturen ungeändert bleiben, und dass das Drehungsvermögen angenähert das gleiche bleibt für die Körper im festen und gelösten Zustande.

Sehr ausgedehnte Untersuchungen hat Henri Becquerel[4]) angestellt, um die auf Grund theoretischer Betrachtungen von Airy vermuteten Beziehungen zwischen dem Drehungsvermögen und dem Brechungskoeffizienten der Substanzen aufzufinden. Ist das magnetische Drehungsvermögen einer Substanz R und ihr Brechungsindex n, so soll nach Becquerel der Ausdruck

$$\frac{R}{n^2(n^2-1)}$$

konstant sein.

Während die bisher besprochenen Untersuchungen sich fast ausschliesslich mit der physikalischen Seite des Problemes beschäftigt hatten, unternahm es zuerst Perkin[5]), die Beziehungen

[1]) De la Rive, Compt. rend. 60, 1005. 1865. Ann. ch. phys. (4) 15, 57. 1868. — (4) 22, 5. 1871. Arch. sc. phys. Genève. 32, 193. 1868. — 38, 209. 1870.

[2]) Lüdtge, Pogg. Ann. 137, 271. 1869. Ann. ch. phys. (4) 18, 489. 1869.

[3]) Bichat, Ann. de l'école norm. (2) 2, 277. 1873. J. d. Phys. 8, 204. 1879. — 9, 275. 1880. Compt. rend. 88, 712. 1879.

[4]) Henri Becquerel, Compt. rend. 80, 1376. 1875. — 82, 308. 1876. — 83, 125. 1876. — 85, 1227. 1877. — 86, 1075. 1878. — 88, 334. 1879. — 88, 709. 1879. — 89, 838. 1879. — 90, 1407. 1880. — 93, 481. 1881. Pogg. Ann. Erg. 7, 171. 1876. J. d. Phys. 5, 233. 1876. — 8, 198. 1879. — 9, 265. 1880. Ann. ch. phys. (5) 12, 5. 1877. — (5) 19, 90. 1880. — (5) 21, 289. 1880. — (5) 27, 312. 1882.

[5]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 41, 330. 1882. — 45, 421. 1884. — 49, 205. 1886. — 49, 777. 1886. — 51, 362. 1887. — 51, 808. 1887. — 53, 561. 1888. — 53, 695. 1888. — 55, 680. 1889. — 55, 750. 1889. — 59, 981. 1891.

zwischen der elektromagnetischen Drehung und der chemischen Zusammensetzung sowie der Konstitution organischer Verbindungen aufzusuchen. Als Hauptresultat fand Perkin, dass sich eine angenähert konstante Differenz, im Mittel 1,023, der molekularen Drehungen für den Unterschied CH_2 in der chemischen Zusammensetzung ergiebt, wenn man streng homologe Verbindungen vergleicht. Nur die ersten Glieder solcher homologen Reihen zeigen grössere Abweichungen. Wenn man also von diesen ersten Gliedern absieht, so kann man die molekularen Drehungen einer homologen Reihe in der Form $C + 1{,}023\ n$ darstellen, wo n die Zahl der Kohlenstoffatome bezeichnet, und C einen für die verschiedenen homologen Reihen verschiedenen konstanten Wert hat. In diesen konstanten Werten C, den Reihenkonstanten, spricht sich der konstitutive Charakter der magnetischen Drehungen aus. So ist zum Beispiel

für die normalen	Alkohole	$C = 0{,}699$
- - -	Aldehyde	$C = 0{,}261$
- - -	Chloride	$C = 1{,}988$
- - -	Bromide	$C = 3{,}816$
- - -	Jodide	$C = 8{,}011.$

Man kann ferner die den Elementen entsprechenden Atomrotationen ermitteln, die indessen immer nur für die Gruppen der Verbindungen gelten, aus deren molekularen Drehungen die Atomdrehungen abgeleitet sind. So ergaben sich zum Beispiel die Atomdrehungen: $H = 0{,}254$, $C = 0{,}515$, $Cl = 1{,}773$, $Br = 3{,}562$, $J = 7{,}757$.

Perkin und später Herr Dr. Jahn[1]) dehnten diese Untersuchungen auf gelöste Säuren und Salze aus, wobei sich ergab, dass auch das Drehungsvermögen dieser Substanzen angenähert additiv ist. So fand Herr Dr. Jahn:

$$Na\,Br - Na\,Cl = 3{,}83 \qquad Li\,Cl - \frac{1}{2} Li_2\,S\,O_4 = 3{,}48$$

$$\frac{1}{2} Ba\,Br_2 - \frac{1}{2} Ba\,Cl_2 = 3{,}80 \qquad Na\,Cl - \frac{1}{2} Na_2\,S\,O_4 = 3{,}59.$$

Kolbe's Journ. f. prakt. Chem. 31, 481. 1885. — 32, 523. 1885. Proc. Chem. Soc. 1887, 98. — 1890, 141.

[1]) Jahn, Wied. Ann. 43, 280. 1891.

Berechnet man aus den Atomdrehungen des Wasserstoffs und des Chlors, wie sie die Untersuchungen von Perkin kennen gelehrt haben, die molekulare Drehung der Salzsäure, so ergiebt sich 2,18, während Perkin für die in Wasser gelöste Säure die molekulare Drehung 4,277 und Herr Dr. Jahn in Übereinstimmung damit 4,67, also angenähert den doppelten Wert gefunden hatten. Herr Ostwald[1]) äusserte die Vermutung, dass der Zustand der elektrolytischen Dissociation, in welchem sich die in Wasser gelöste Salzsäure befindet, diese Abweichung bedinge.

Die magnetische Drehung in Gasen und Dämpfen nachzuweisen, gelang gleichzeitig sowohl Henri Becquerel als auch Kundt und Röntgen[2]). Es ergab sich, dass bei allen Gasen die Drehung im positiven Sinne erfolgt, und dass die Drehung beim Übergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand viel schneller abnimmt als die Dichte.

Zum Schluss sei noch auf die Versuche hingewiesen, die Drehung der Polarisationsebene unter dem Einflusse eines magnetischen Feldes theoretisch zu erklären. Gleich nach der Entdeckung Faraday's schlug Airy[3]) drei Formeln vor, die die Drehung als eine Funktion der Wellenlänge der benutzten Lichtart und des Brechungskoeffizienten der betreffenden Substanz für Strahlen von derselben Wellenlänge darstellen. Zu diesen Formeln war Airy durch Differentialgleichungen geführt worden, die Mac Cullagh[4]) kurz vorher zu einem anderen Zwecke aufgestellt hatte. Airy formulierte noch keine Hypothese, aus der sich die Differentialgleichungen ableiten liessen. Erst später haben Maxwell[5]), Neumann[6]), Rowland[7]) und Potier[8]) derartige Hypothesen aufgestellt, die sämtlich auf die auch durch Verdet's Experimentaluntersuchungen gestützte Formel von Airy:

---

[1]) Ostwald, Journ. Chem. Soc. 59, 198. 1891.

[2]) Kundt und Röntgen, Wied. Ann. 6, 332. 1879. — 8, 278. 1879. — 10, 257. 1880.

[3]) Airy, Phil. Mag. (3) 28, 469. 1846. Pogg. Ann. 70, 272. 1847.

[4]) Mac Cullagh, Pogg. Ann. Erg. 2, 425. 1848.

[5]) Maxwell, Phil. Mag. (4) 21, 161. 1861. — (4) 21, 281. 1861. — (4) 21, 338. 1861. — (4) 23, 12. 1862. — (4) 23, 85. 1862.

[6]) Neumann, Die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes. Halle 1863.

[7]) Rowland, Phil. Mag. (5) 11, 254. 1881.

[8]) Potier, Compt. rend. 108, 510. 1889.

$$w = m \frac{n^2}{\lambda^2} \left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \right)$$

führten, worin w die Drehung, λ die Wellenlänge des gebrauchten Lichtes, n den Brechungskoeffizient der Substanz für dieses Licht und m eine der Substanz eigentümliche und von der Intensität des magnetischen Feldes abhängige Grösse bezeichnet.

II. Apparate und Berechnung der Versuche.

Die Drehung der Polarisationsebene wurde mit einem grossen Lippich'schen Halbschattenapparat aus der optischen Werkstatt von Schmidt und Hänsch gemessen. Das Instrument gestattete die Einstellungen bis auf 0,027 Minuten gleich 1,62 Sekunden genau abzulesen. Zwischen den beiden Nicol'schen Prismen lag centrisch in einer Drahtrolle von 6360 Windungen, die zur Erzeugung des magnetischen Feldes diente, das 80 cm lange Polarisationsrohr. Um der ungleichmässigen Erwärmung der in diesem Rohr enthaltenen Flüssigkeit durch die von dem galvanischen Strom durchflossene Spirale vorzubeugen, wurde mit einer Geissler'schen Wasserpumpe ein kontinuierlicher Luftstrom durch den Zwischenraum zwischen Spirale und Polarisationsrohr hindurchgesogen. Als Lichtquelle diente das gelbe Licht einer Natriumbromidflamme.

Zur Erzeugung des elektrischen Stromes wurden zwölf Bunsen'sche Elemente verwendet. Die Messung der Stromstärke erfolgte mit einem Silbervoltameter; die Zeit wurde mit einer gut gehenden Taschenuhr bestimmt, welche man von Zeit zu Zeit mit einer Normaluhr verglich. Um von der Nulllage des Polarisationsapparates unabhängig zu sein, wurde vermittelst einer hinter dem Silbervoltameter eingeschalteten Quecksilberwippe nach jeder einzelnen Ablesung der Strom umgekehrt. Die Dauer, während welcher der Strom geschlossen blieb, ist in den Tabellen angegeben. Die Dichten wurden mittels eines Sprengel'schen Pyknometer ermittelt. Bezüglich der Berechnung der Versuche ist folgendes zu erwähnen.

Der Strom 1 Amp. scheidet in einer Minute 67,09 mg Silber aus. Geht also der zu messende Strom J während τ Minuten durch die Flüssigkeit und beträgt die dadurch ausgeschiedene Menge μ mg, so ist die Stromstärke

$$J = \frac{\mu}{67{,}09\,\tau} \text{ Amp.}$$

Werden während der Zeit τ 2n Ablesungen ausgeführt, so erhält man $2n - 1$ Werte $a_1, a_2, a_3, \ldots a_{2n-1}$ für die Drehung der Polarisationsebene, wenn die Grössen a die einfachen Drehungen in Winkelminuten aus der Nulllage heraus bezeichnen. Da nun während der Zeit τ die Stromintensität kleine Schwankungen erleidet, so ist es am besten, als beobachtete Drehung D den nach der Simpson'schen Regel berechneten Mittelwert:

$$D = \frac{a_1 + a_{2n-1} + 4(a_2 + a_4 + \ldots + a_{2n-2}) + 2(a_3 + a_5 + \ldots + a_{2n-3})}{6(n-1)}$$

zu nehmen. Die der Stromintensität 1 entsprechende Drehung ist dann der Quotient

$$w = \frac{D}{J}.$$

Bezeichnet w_1 den der Stromintensität 1 entsprechenden Drehungswinkel des Wassers, w den der gleichen Stromintensität entsprechenden Drehungswinkel einer homogenen Flüssigkeit, d_1 die Dichte des Wassers bei der Temperatur t, bei welcher die Drehung bestimmt wurde, und d die bei der entsprechenden Temperatur bestimmte Dichte der Flüssigkeit, so ist die specifische Drehung der Flüssigkeit

$$s = \frac{w\,d_1}{w_1\,d}.$$

Es folgt hieraus

$$w = s\,d\,\frac{w_1}{d_1}.$$

Hat man es nicht mit einer homogenen Flüssigkeit, sondern mit einer Lösung zu thun, und bezeichnet ähnlich wie vorher s_1 die specifische Drehung des Lösungsmittels, s, s', s'' . . . die specifischen Drehungen der in der Lösung enthaltenen verschiedenen Substanzen, l_1 die Menge des in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Lösungsmittels, l, l', l'' . . . die Mengen der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen verschiedenen Substanzen, so muss, wenn man nach Verdet die beiden Voraussetzungen macht,

dass die Drehung den in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Substanzmengen proportional ist, und dass sich ferner die von dem Lösungsmittel und den gelösten Substanzen hervorgerufenen Drehungen der Polarisationsebene einfach addieren, der der Stromintensität 1 entsprechende Drehungswinkel der Lösung

$$w = s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + s\, l \frac{w_1}{d_1} + s' l' \frac{w_1}{d_1} + s'' l'' \frac{w_1}{d_1} + \ldots$$

sein. Es ist dann

$$l_1 + l + l' + l'' + \ldots = d$$

die Dichte der Lösung.

Befindet sich nur eine einzige Substanz in der Lösung, so ist

$$w = s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + s\, l \frac{w_1}{d_1}$$

$$\frac{w\, d_1}{w_1} = s_1 l_1 + s\, l$$

$$s\, l = \frac{w\, d_1}{w_1} - s_1 l_1$$

$$s = \frac{\frac{w\, d_1}{w_1} - s_1 l_1}{l}.$$

Man kann also aus der Drehung einer Lösung die specifische Drehung der aufgelösten Substanz berechnen. Um die von Perkin eingeführten molekularen Drehungen zu erhalten, multipliziert man die specifischen Drehungen mit dem Molekulargewicht der betreffenden Verbindungen. Nach dem Vorgange von Perkin wurden die molekularen Drehungen auf die des Wassers als Einheit bezogen. Bezeichnet also $m_1 = 17{,}96$ das Molekulargewicht des Wassers und m das Molekulargewicht der Substanz, so ist die molekulare Drehung der letzteren

$$S = \frac{s\, m}{m_1}.$$

Was die Dimensionen der Grössen im absoluten Masssystem anbetrifft, so sei bemerkt, dass die specifischen und molekularen

Drehungen reine Zahlen sind, was ohne weiteres aus den Gleichungen

$$s = \frac{w\, d_1}{w_1\, d} \qquad \text{und} \qquad S = \frac{s\, m}{m_1}$$

folgt. Auch aus der Gleichung

$$s = \frac{\frac{w\, d_1}{w_1} - s_1 l_1}{l}$$

ergiebt sich s als eine reine Zahl, da ja die Dichte d_1 und l und l_1 dieselben Dimensionen haben.

Zum Schluss werde noch der spezielle Fall betrachtet, dass zwei Salze oder ein Doppelsalz sich in Lösung befinden. Hierfür ist

$$w = s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + s\, l \frac{w_1}{d_1} + s'\, l' \frac{w_1}{d_1}.$$

Bezeichnet man das Gemisch der beiden Salze gemeinschaftlich als die aufgelöste Substanz und nennt ihre specifische Drehung s_1', so ist

$$w = s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + s_1' \left(l + l'\right) \frac{w_1}{d_1}.$$

Aus der beobachteten Drehung der Lösung lässt sich dieses s_1' berechnen. Nimmt man nun an, dass die von den beiden Salzen einzeln hervorgerufenen Drehungen sich in ihrer Wirkung einfach addieren, so kann man nach der ersteren Gleichung den Drehungswinkel w vorher berechnen. Es müsste in diesem Falle

$$s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + s\, l \frac{w_1}{d_1} + s'\, l' \frac{w_1}{d_1} = s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + s_1' \left(l + l'\right) \frac{w_1}{d_1}$$

oder

$$s\, l + s'\, l' = s_1' (l + l')$$

und

$$s_1' = \frac{s\, l + s'\, l'}{l + l'}$$

sein. Ich werde hierauf später in einem besonderen Abschnitte zurückkommen.

Um die Übersicht über die Bedeutung der angewandten Zeichen zu erleichtern, seien dieselben hier nochmals im Zusammenhange aufgeführt. Es bezeichnet

t die Beobachtungstemperatur bei Bestimmung der elektromagnetischen Drehung,
d die dieser Temperatur entsprechende, auf Wasser von 4° C. als Einheit bezogene Dichte,
ϱ die Anzahl g aufgelöster Substanz in 100 g Lösung,
l die Menge der in 1 ccm einer Lösung enthaltenen Substanz in g,
l_1 die Menge des in 1 ccm einer Lösung enthaltenen Lösungsmittels in g,
τ die Dauer des Stromschlusses in Minuten,
μ die vom Strom ausgeschiedene Menge Silber in mg,
J die Stromstärke in Amp.,
D die einfache beobachtete Drehung der Polarisationsebene in Winkelminuten,
w die der Stromintensität 1 entsprechende Drehung,
s die specifische Drehung,
S die molekulare Drehung.

III. Elektromagnetische Drehung einiger organischer Verbindungen.

Es wurde die elektromagnetische Drehung von neunundzwanzig organischen Verbindungen bestimmt, die mir die Herren Geheimrat Prof. Dr. Landolt und Dr. Jahn gütigst zur Verfügung gestellt hatten. Es sind dies dieselben organischen Verbindungen, deren Dielektricitätskonstanten die beiden Herren[1]) erst kürzlich bestimmt haben. Betreffs der Reinheit der Präparate verweise ich auf diese Arbeit. Die Resultate meiner Messungen der elektromagnetischen Drehung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wo die unter d verzeichneten Dichten bis auf die von mir bestimmten des Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid der eben citierten Arbeit entnommen sind.

[1]) Landolt und Jahn, Berlin. Sitz.-Ber. 21. Juli 1892.

Substanz	t	d	$\imath$	μ	J	D	w	s	S
Wasser	25,4°		17	926,3	0,81216	81,937	100,888		
H_2O	26,0°		18	1009,4	0,83586	84,006	100,502		
	26,4°		17	935,7	0,82040	82,152	100,136		
	27,5°		17	928,9	0,81444	81,322	99,850		
	26,3°	0,99680					100,344	1,0000	1,000
Pentan	21,4°		8	421,0	0,78438	71,398	91,025		
C_5H_{12}	21,9°		8	423,1	0,78830	70,734	89,730		
	20,4°		9	299,6	0,49618	44,849	90,388		
	20,8°		8	254,4	0,47399	43,247	91,240		
	21,1°	0,61962					90,596	1,4525	5,811
Hexan	21,7°		10	540,8	0,80608	74,415	92,316		
C_6H_{14}	22,2°		9	484,2	0,80190	73,673	91,874		
	22,4°		9	489,1	0,81002	75,175	92,805		
	22,1°	0,65799					92,332	1,3940	6,661
Octan	23,2°		9	508,2	0,84164	83,322	98,998		
C_8H_{18}	23,3°		9	504,8	0,83602	81,440	97,414		
	23,4°		9	499,1	0,82658	79,943	96,714		
	22,5°		9	489,2	0,81020	78,585	96,995		
	22,9°		9	486,5	0,80572	76,857	95,390		
	23,3°		9	485,5	0,80406	78,438	97,553		
	23,1°	0,70109					97,177	1,3770	8,722
Dekan	22,8°		9	504,2	0,83502	84,992	101,784		
$C_{10}H_{22}$	23,0°		9	508,6	0,84232	84,614	100.452		
	23,3°		10	566,9	0,84498	85,632	101,342		
	23,0°	0,72178					101,193	1,3927	10,988

Substanz	t	d	τ	μ	J	D	w	s	S
Amylen	23,2°		8	432,6	0,80600	84,910	105,346		
C_5H_{10}	23,6°		8	435,5	0,81140	85,200	105,002		
	23,9°		8	431,1	0,80322	85,110	105,961		
	23,6°	0,65911					105,436	1,5891	6,180
Hexylen [1]) a)	22,9°		8	436,5	0,81326	88,870	109,278		
C_6H_{12}	23,2°		8	431,9	0,80470	87,654	108,928		
	23,2°		9	482,6	0,79926	86,588	108,335		
	23,1°						108,847		
b)	24,5°		8	424,5	0,79092	87,100	110,126		
	24,8°		8	423,4	0,78886	86,372	109,490		
	25,0°		8	423,7	0,78942	86,954	110,149		
	24,8°						109,922		
	Mittel						Mittel		
	24,0°	0,68042					109,385	1,5970	7,453
Octylen	23,7°		9	467,0	0,77343	84,870	109,731		
C_8H_{16}	24,0°		8	415,6	0,77433	83,936	108,398		
	24,2°		9	485,6	0,80423	88,536	110,088		
	24,0°	0,71901					109,406	1,5116	9,406
Decylen	23,6°		8	443,4	0,82613	92,108	111,495		
$C_{10}H_{20}$	23,7°		8	439,4	0,81868	92,132	112,538		
	23,8°		8	439,0	0,81792	90,684	110,872		
	23,7°	0,76694					111,635	1,4460	11,247
Benzol	26,5°		10	560,8	0,83590	190,583	228,000		
C_6H_6	26,9°		9	512,4	0,84862	192,761	227,147		
	27,3°		10	574,6	0,85646	194,591	227,200		
	26,9°	0,87178					227,449	2,5918	11,230
Toluol	28,1°		9	514,5	0,85210	173,168	203,227		
C_7H_8	28,5°		9	512,0	0,84795	172,428	203,348		
	28,7°		10	567,3	0,84558	172,036	203,457		
	28,4°	0,85806					203,344	2,3541	12,031

Äthylbenzol C_8H_{10}	28,0°		9	493,6	0,81748	161,200	197,191		
	28,4°		9	496,8	0,82278	161,730	196,568		
	28,3°		9	500,4	0,82874	162,515	196,095		
	28,2°	0,86301					196,618	2,2632	13,327
Orthoxylol C_8H_{10}	26,4°		10	551,3	0,82173	163,327	198,750		
	27,2°		9	498,2	0,82508	164,546	199,429		
	27,5°		9	493,0	0,81648	162,211	198,668		
	27,0°	0,87464					198,949	2,2596	13,306
Metaxylol C_8H_{10}	28,0°		9	510,3	0,84514	158,278	187,278		
	28,5°		10	565,3	0,84260	157,218	186,587		
	28,6°		10	561,6	0,83708	155,993	186,350		
	28,4°	0,85799					186,738	2,1620	12,731
Paraxylol C_8H_{10}	26,8°		9	507,5	0,84050	157,211	187,043		
	27,0°		9	502,6	0,83238	154,925	186,122		
	27,2°		10	568,4	0,84720	159,085	187,775		
	27,0°	0,85525					186,980	2,1718	12,789
Propylbenzol C_9H_{12}	25,1°		9	523,5	0,86700	161,852	186,683		
	25,6°		9	531,0	0,87940	164,000	186,487		
	26,0°		10	584,7	0,87150	162,263	186,187		
	25,6°	0,85781					186,452	2,1592	14,394
Isopropylbenzol C_9H_{12}	26,4°		10	584,5	0,87120	163,144	187,261		
	27,0°		9	522,3	0,86500	162,092	187,387		
	27,2°		9	519,5	0,86038	159,775	185,704		
	26,9°	0,85659					186,784	2,1661	14,440
Mesitylen C_9H_{12}	28,6°		10	552,6	0,82366	137,484	166,915		
	28,6°		10	546,8	0,81502	135,859	166,693		
	28,5°		9	488,7	0,80936	134,558	166,254		
	28,6°	0,85402					166,621	1,9381	12,920

[1]) Es wurden zwei Proben a und b untersucht.

Substanz	t	d	τ	μ	J	D	w	s	S
Pseudocumol C_9H_{12}	24,1° 24,7° 24,9°		9 9 9	422,1 407,1 400,5	0,69907 0,67422 0,66329	127,503 122,753 120,235	182,391 182,067 181,271		
	24,6°	0,87502					181,910	2,0651	13,767
Isobutylbenzol $C_{10}H_{14}$	24,6° 24,8° 24,6° 21,9° 22,2°		9 9 9 10 9	381,4 374,8 398,0 551,3 510,2	0,63166 0,62073 0,65914 0,82173 0,84496	114,276 111,585 120,265 150,328 153,457	180,917 179,763 182,458 182,942 181,613		
	23,6°	0,86440					181,539	2,0863	15,531
Cymol $C_{10}H_{14}$	25,0° 26,0° 26,2°		9 9 9	500,6 507,0 510,4	0,82907 0,83968 0,84530	142,227 144,337 145,010	171,550 171,896 171,550		
	25,7°	0,85247					171,665	2,0004	14,892
Methylalkohol $C H_4 O$	22,5° 22,6° 21,4° 21,5° 21,5°		9 8 9 8 8	468,7 420,5 459,3 407,2 407,0	0,77623 0,78347 0,76068 0,75868 0,75830	56,643 57,344 54,696 55,125 55,006	72,972 73,193 71,905 72,658 72,538		
	21,9°	0,79027					72,653	0,9133	1,624
Äthylalkohol C_2H_6O	23,7° 23,8° 23,8°		8 8 8	430,4 436,6 429,1	0,80190 0,81345 0,79948	68,350 68,473 68,093	85,236 84,176 85,170		
	23,8°	0,78776					84,861	1,0701	2,735
Propylalkohol C_3H_8O	20,6° 20,4° 21,0° 21,1°		8 9 8 8	463,7 463,6 441,5 437,3	0,86396 0,76778 0,82258 0,81476	79,178 70,148 74,865 74,342	91,648 91,365 91,012 91,243		
	20,8°	0,80502					91,317	1,1269	3,756

Isopropylalkohol $C_3 H_8 O$	18,8°		9	500,9	0,82956	79,296	95,588		
	19,5°		9	497,0	0,82312	79,095	96,093		
	19,7°		9	493,8	0,81780	78,534	96,030		
	19,3°	0,80077					95,904	1,1897	3,966
Isobutylalkohol $C_4 H_{10} O$	21,2°		9	510,8	0,84596	80,980	95,726		
	21,3°		9	507,0	0,83968	78,640	93,655		
	21,3°		9	500,2	0,82840	78,015	94,176		
	20,2°		8	427,6	0,79670	76,136	95,565		
	21,0°	0,80197					94,781	1,1740	4,827
Amylalkohol $C_5 H_{12} O$	21,0°		9	512,2	0,84828	84,006	99,030		
	21,2°		9	507,7	0,84084	82,084	97,623		
	21,0°		8	433,3	0,80732	80,214	99,360		
	21,0°		8	428,8	0,79892	78,300	98,008		
	21,2°		8	432,4	0,80564	78,462	97,392		
	21,1°	0,81102					98,283	1,2038	5,886
Diäthylketon $C_5 H_{10} O$	21,5°		9	470,3	0,77888	72,552	93,150		
	21,6°		9	475,5	0,78750	74,028	94,005		
	20,2°		8	432,6	0,80600	74,267	92,140		
	20,6°		8	432,7	0,80620	75,392	93,515		
	21,1°		8	430,4	0,80190	74,952	93,468		
	21,0°	0,81460					93,256	1,1373	5,434
Äthylenchlorid $C_2 H_4 Cl_2$	21,0°		9	496,5	0,82228	103,821	126,262		
	20,9°		8	425,3	0,79242	101,323	127,868		
	21,2°		9	486,6	0,80588	102,664	127,394		
	21,0°	1,25794					127,175	1,0043	5,518
Äthylidenchlorid $C_2 H_4 Cl_2$	20,5°		9	479,6	0,79430	92,376	116,300		
	21,0°		9	470,7	0,77954	89,258	114,500		
	21,1°		8	427,4	0,79630	91,520	114,932		
	20,9°	1,17351					115,244	0,9756	5,360

Fassen wir zunächst die isomeren Verbindungen ins Auge, so ergiebt sich sogleich, dass ihre molekularen Drehungen nicht gleich sind, dass diese also von konstitutivem Charakter sind. Die molekularen Drehungen können mithin nicht durch einfaches Addieren der Atomdrehungen berechnet werden. Dieses Resultat deckt sich vollständig mit den Beobachtungen von Perkin, der gleichfalls Unterschiede zwischen den molekularen Drehungen isomerer Substanzen beobachtet hat. Die besagten Unterschiede zwischen den molekularen Drehungen isomerer Verbindungen sind für die Verbindungen der Fettreihe relativ geringe und zum Teil durch Versuchsfehler erklärbare. Für die isomeren Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe hingegen weichen die Drehungen so stark von einander ab, dass ein Einfluss der verschiedenen Konstitution unverkennbar ist.

Um die Vermutung von de la Rive, dass bei isomeren Verbindungen die unter w verzeichneten Drehungen mit steigendem Siedepunkt grösser werden, zu prüfen, sind in der folgenden Tabelle die Drehungen der isomeren Verbindungen mit den entsprechenden Siedepunkten zusammengestellt. Die Angaben der Siedepunkte sind teils wieder der Arbeit der Herren Geheimrat Prof. Dr. Landolt und Dr. Jahn entnommen, teils sind dieselben von mir selbst bestimmt worden.

Substanz	w	Siedepunkt	Substanz	w	Siedepunkt
Orthoxylol	198,949	143,0°	Isobutylbenzol	181,539	167,0°
Äthylbenzol	196,618	134,0°	Cymol	171,665	175,0°
Paraxylol	186,980	138.0°	Isopropylalkohol	95,904	83,0°
Metaxylol	186,738	138,8°	Propylalkohol	91,317	96,1°
Isopropylbenzol	186,784	153,0°	Äthylenchlorid	127,175	83,0°
Propylbenzol	186,452	157,0°	Äthylidenchlorid	115,244	57,5°
Pseudocumol	181,910	169,8°			
Mesitylen	166,621	162,0°			

Wie man leicht erkennt, besteht eine Beziehung zwischen Drehung und Siedepunkt isomerer Verbindungen, wie de la Rive vermutete, nicht.

Die der Zusammensetzungs-Differenz CH_2 entsprechende Zunahme Δ der molekularen Drehung beträgt für die untersuchten Verbindungen:

Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Substanz		S	Δ
Pentan	$C_5 H_{12}$	5,811	0,850
Hexan	$C_6 H_{14}$	6,661	1,0305
Octan	$C_8 H_{18}$	8,722	1,133
Dekan	$C_{10} H_{22}$	10,988	

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Substanz		S	Δ
Amylen	$C_5 H_{10}$	6,180	1,273
Hexylen	$C_6 H_{12}$	7,453	0,9765
Octylen	$C_8 H_{16}$	9,406	0,9205
Decylen	$C_{10} H_{20}$	11,247	

Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Substanz		S	Δ
Benzol	$C_6 H_6$	11,230	0,801
Toluol	$C_7 H_8$	12,031	1,296
Äthylbenzol	$C_8 H_{10}$	13,327	1,067
Propylbenzol	$C_9 H_{12}$	14,394	1,137
Isobutylbenzol	$C_{10} H_{14}$	15,531	

Alkohole.

Substanz		S	Δ
Methylalkohol	$C H_4 O$	1,624	1,111
Äthylalkohol	$C_2 H_6 O$	2,735	1,021
Propylalkohol	$C_3 H_8 O$	3,756	1,071
Isobutylalkohol	$C_4 H_{10} O$	4,827	1,059
Amylalkohol	$C_5 H_{12} O$	5,886	

Das Δ ist, wie die obigen Zahlen erweisen, nahe konstant. Streng ist diese Beziehung auch nicht erfüllt, und zwar scheinen die Abweichungen nicht auf Versuchsfehler allein zurückgeführt werden zu können. Auffallend ist, dass die Werte von Δ für die gesättigten Kohlenwasserstoffe steigen, für die ungesättigten dagegen sinken. Es scheint ferner ein Einfluss der doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen ebenso wie für das molekulare Brechungsvermögen auch für das molekulare Drehungsvermögen zu bestehen. Die Olefine haben durchweg ein grösseres Drehungsvermögen als die Paraffine. Eine Berechnung der Atomrotationen und eine weitere Verwertung derselben ist angesichts des grossen Einflusses der Konstitution der Verbindung auf die molekulare Drehung nicht thunlich.

Wie bereits im geschichtlichen Überblick erwähnt worden ist, hat Henri Becquerel das Gesetz ausgesprochen, dass

$$\frac{R}{n^2 (n^2 - 1)}$$

eine Konstante ist, wenn R die Drehung und n der Brechungsindex ist. Bezeichnet also n_D den Brechungsexponent für gelbes Natriumlicht bei der Temperatur, bei welcher die elektromagnetische Drehung bestimmt wurde, so müsste der Ausdruck

$$\frac{w}{n_D^2 (n_D^2 - 1)}$$

konstant sein. Die Brechungsexponenten sind wie die noch später vorkommenden für die drei Wasserstofflinien bis auf die von mir bestimmten des Diäthylketon, Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid der Arbeit der Herren Geheimrat Prof. Dr. Landolt und Dr. Jahn entnommen. Ich habe jedoch die Brechungsexponenten auf die Beobachtungstemperatur t bei Bestimmung der elektromagnetischen Drehung umgerechnet; auf welche Weise dies geschehen ist, wird später auseinandergesetzt werden. In der folgenden Tabelle finden sich die für

$$\frac{w}{n_D^2 (n_D^2 - 1)}$$

berechneten Werte.

Substanz	w	n_D	$\frac{w}{n_D^2 (n_D^2 - 1)}$
Wasser	100,344	1,3308	73,488
Pentan	90,596	1,3546	59,137
Hexan	92,332	1,3739	55,101
Octan	97,177	1,3967	52,391
Dekan	101,193	1,4070	52,182
Amylen	105,436	1,3835	60,261
Hexylen	109,385	1,3942	59,634
Octylen	109,406	1,4114	55,364
Decylen	111,635	1,4352	51,139
Methylalkohol	72,653	1,3278	54,011
Äthylalkohol	84,861	1,3592	54,208
Propylalkohol	91,317	1,3848	51,890
Isopropylalkohol . . .	95,904	1,3784	56,086
Isobutylalkohol . . .	94,781	1,3954	51,395
Amylalkohol	98,283	1,4070	50,681
Benzol	227,449	1,4960	82,092
Toluol	203,344	1,4907	74,870
Äthylbenzol	196,618	1,4916	72,147
Orthoxylol	198,949	1,5011	70,447
Metaxylol	186,738	1,4923	68,340
Paraxylol	186,980	1,4913	68,680
Propylbenzol	186,452	1,4889	69,124
Isopropylbenzol . . .	186,784	1,4882	69,430
Mesitylen	166,621	1,4893	61,677
Pseudocumol	181,910	1,5019	64,221
Isobutylbenzol . . .	181,539	1,4908	66,816
Cymol	171,665	1,4862	64,293
Diäthylketon	93,256	1,3920	51,326
Äthylenchlorid . . .	127,175	1,4447	56,045
Äthylidenchlorid . . .	115,244	1,4159	57,211

Die Werte unter

$$\frac{w}{n_D^2 (n_D^2 - 1)}$$

schwanken zwischen den Grenzen 50,681 und 82,092, so dass also von einer Konstanz derselben nicht die Rede sein kann. Auch innerhalb der einzelnen Gruppen der Verbindungen sind die Werte weder angenähert konstant, noch auch zeigen dieselben irgend welche Regelmässigkeit.

Obgleich die bisher aufgestellten Theorieen noch nicht zur Erklärung der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene genügen, da die mit Hilfe der theoretischen Formeln berechneten Resultate von den beobachteten weit über die Grenzen der Beobachtungsfehler hinaus abweichen, so möchte ich dennoch eine Berechnung nach einer der von Airy angegebenen Formeln ausführen, da sich die Resultate derselben vielleicht für spätere Untersuchungen als nützlich erweisen könnten. Von den drei Formeln Airy's ist, wie schon oben erwähnt wurde, diejenige, welche noch am besten mit den Beobachtungen übereinstimmt, und auf welche auch die oben erwähnten Theorieen hinführen, die folgende:

$$w = m \frac{n^2}{\lambda^2} \left(n - \lambda \frac{dn}{d\lambda} \right).$$

Hierin bezeichnet λ die Wellenlänge des gebrauchten Lichtes, n den Brechungskoeffizient der Substanz für dieses Licht und m eine der Substanz eigentümliche und von der Intensität des magnetischen Feldes abhängige Grösse. Ist T die Temperatur, bei der der Brechungsindex n_T bestimmt wurde, und d_T die dieser Temperatur entsprechende Dichte, so ist

$$\frac{n_T^2 - 1}{n_T^2 + 2} \frac{1}{d_T} = C$$

eine von der Temperatur nahe unabhängige Grösse. Bezeichnet also n den Brechungskoeffizient für die bei der Bestimmung der elektromagnetischen Drehung beobachtete Temperatur t, bei der die Dichte d ist, so ist auch

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = C,$$

woraus sich der umgerechnete Brechungsexponent ergiebt:

$$n = \sqrt{\frac{1 + 2\,C\,d}{1 - C\,d}}.$$

Unterscheiden wir die Brechungsexponenten, die Wellenlängen und die Konstanten C für die drei Wasserstofflinien H_α, H_β, H_γ und für gelbes Natriumlicht durch die Indices α, β, γ, D, so ist also

$$w = m\,\frac{n_D^2}{\lambda_D^2}\left(n_D - \lambda_D\,\frac{d\,n_D}{d\,\lambda_D}\right).$$

Sind A und B die Konstanten der Cauchy'schen Dispersionsformel

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2},$$

so ist

$$\lambda\,\frac{d\,n}{d\,\lambda} = -\,\frac{2\,B}{\lambda^2}$$

und

$$w = m\,\frac{n_D^2}{\lambda_D^2}\left(n_D + \frac{2\,B}{\lambda_D^2}\right).$$

Versehen wir die speziell für das Wasser geltenden Werte mit dem Index 1, so ist für Wasser

$$w_1 = m_1\,\frac{n_{D_1}^2}{\lambda_D^2}\left(n_{D_1} + \frac{2\,B_1}{\lambda_D^2}\right).$$

Es folgt, wenn man zugleich alles auf gleiche Gewichtsmengen reduziert,

$$\frac{w\,d_1}{w_1\,d} = \frac{m\,n_D^2\left(n_D + \dfrac{2\,B}{\lambda_D^2}\right)}{m_1\,n_{D_1}^2\left(n_{D_1} + \dfrac{2\,B_1}{\lambda_D^2}\right)}$$

und

$$\frac{m}{m_1} = s\,\frac{n_{D_1}^2\,(n_{D_1}\,\lambda_D^2 + 2\,B_1)}{n_D^2\,(n_D\,\lambda_D^2 + 2\,B)}.$$

Dieser Quotient ist dann die Grösse m für die einzelnen Substanzen, wenn man den für Wasser erhaltenen Wert gleich 1 setzt. Der Berechnung zu Grunde gelegt sind die Werte

$$\lambda_\alpha = 6{,}567 \qquad \lambda_\gamma = 4{,}343 \qquad \lambda_D = 5{,}893$$

zehn Tausendstel mm. Alsdann ist

$$A = \frac{n_\alpha - 0{,}43736\, n_\gamma}{0{,}56264}$$

$$B = 33{,}524\,(n_\gamma - n_\alpha)$$

$$\frac{m}{m_1} = \frac{82{,}916\, s}{n_D^2\,(34{,}728\, n_D + 2\, B)}.$$

Unter

$$n_D^1 = A + \frac{B}{34{,}728}$$

finden sich die mit Hülfe der Cauchy'schen Formel für die Linie D berechneten Brechungskoeffizienten, die eine befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten Brechungskoeffizienten für die Natriumlinie zeigen. In der nachfolgenden Tabelle finden sich alle ausgerechneten Werte.

Substanz	T	d_T	$n_{T,\alpha}$	$n_{T,\beta}$	$n_{T,\gamma}$	$n_{T,D}$	C_α
Wasser . . .	8,0°	0,99988	1,3301	1,3360	1,3392	1,3319	0,20408
Pentan . . .	15,7°	0,62513	1,3570	1,3610	1,3645	1,3581	0,35042
Hexan . . .	14,8°	0,66447	1,3761	1,3825	1,3862	1,3780	0,34543
Octan . . .	15,1°	0,70743	1,3987	1,4046	1,4097	1,4007	0,34171
Dekan . . .	14,9°	0,72784	1,4088	1,4160	1,4200	1,4108	0,33952
Amylen . . .	16,4°	0,66643	1,3857	1,3945	1,3997	1,3883	0,35223
Hexylen . .	15,2°	0,68859	1,3965	1,4052	1,4093	1,3995	0,34936
Octylen . . .	16,0°	0,72559	1,4137	1,4222	1,4274	1,4157	0,34418
Decylen . . .	17,0°	0,77207	1,4357	1,4447	1,4500	1,4385	0,33845
Benzol . . .	16,0°	0,88341	1,4988	1,5156	1,5261	1,5038	0,33225
Toluol . . .	14,7°	0,87066	1,4944	1,5104	1,5203	1,4992	0,33461
Äthylbenzol .	14,5°	0,87460	1,4948	1,5102	1,5196	1,4994	0,33332
Orthoxylol . .	14,1°	0,88519	1,5040	1,5200	1,5300	1,5082	0,33452
Metaxylol . .	15,7°	0,86875	1,4954	1,5112	1,5211	1,4996	0,33592
Paraxylol . .	14,7°	0,86587	1,4943	1,5097	1,5200	1,4985	0,33639
Propylbenzol .	15,7°	0,86585	1,4891	1,5045	1,5134	1,4942	0,33338
Isopropylbenzol	15,1°	0,86634	1,4900	1,5044	1,5134	1,4947	0,33374
Mesitylen . .	14,6°	0,86486	1,4926	1,5073	1,5165	1,4966	0,33579
Pseudocumol .	14,7°	0,88289	1,5030	1,5184	1,5281	1,5072	0,33482
Isobutylbenzol	14,5°	0,87163	1,4916	1,5056	1,5141	1,4957	0,33262
Cymol . . .	13,7°	0,86192	1,4886	1,5026	1,5111	1,4926	0,33461
Methylalkohol	17,4°	0,79451	1,3281	1,3335	1,3365	1,3297	0,25542
Äthylalkohol .	17,5°	0,79316	1,3601	1,3663	1,3697	1,3619	0,27833
Propylalkohol .	17,8°	0,80742	1,3842	1,3908	1,3945	1,3861	0,28971
Isopropylalkohol	16,8°	0,80286	1,3777	1,3842	1,3880	1,3795	0,28695
Isobutylalkohol	17,5°	0,80457	1,3948	1,4016	1,4055	1,3968	0,29784
Amylalkohol .	17,8°	0,81340	1,4064	1,4135	1,4176	1,4084	0,30226
Diäthylketon .	21,6°	0,81460	1,3900	1,3969	1,4006	1,3920	0,29099
Äthylenchlorid	20,8°	1,25794	1,4429	1,4513	1,4560	1,4447	0,21072
Äthylidenchlorid	21,4°	1,17351	1,4136	1,4216	1,4261	1,4159	0,21277

C_γ	C_D	n_α	n_γ	n_D	A	B	n'_D	$\frac{m}{m_1}$
0,20918	0,20511	1,3290	1,3380	1,3308	1,3220	0,30171	1,3307	1,0000
0,35698	0,35136	1,3535	1,3609	1,3546	1,3477	0,24807	1,3548	1,3807
0,35365	0,34698	1,3720	1,3820	1,3739	1,3642	0,33524	1,3739	1,2655
0,35001	0,34323	1,3947	1,4055	1,3967	1,3863	0,36205	1,3967	1,1888
0,34770	0,34102	1,4049	1,4161	1,4070	1,3962	0,37547	1,4070	1,1758
0,36354	0,35431	1,3810	1,3948	1,3835	1,3703	0,46262	1,3836	1,4056
0,35926	0,35169	1,3912	1,4038	1,3942	1,3814	0,42240	1,3936	1,3829
0,35413	0,34564	1,4095	1,4230	1,4114	1,3990	0,45257	1,4120	1,2603
0,34808	0,34035	1,4324	1,4466	1,4352	1,4214	0,47603	1,4351	1,1460
0,34749	0,33508	1,4911	1,5179	1,4960	1,4703	0,89842	1,4962	1,7865
0,34933	0,33735	1,4860	1,5114	1,4907	1,4663	0,85150	1,4908	1,6427
0,34738	0,33595	1,4871	1,5114	1,4916	1,4682	0,81463	1,4917	1,5786
0,34896	0,33687	1,4969	1,5225	1,5011	1,4770	0,85820	1,5017	1,5441
0,35057	0,33830	1,4882	1,5134	1,4923	1,4686	0,84480	1,4929	1,5042
0,35109	0,33882	1,4872	1,5124	1,4913	1,4676	0,84480	1,4919	1,5140
0,34736	0,33635	1,4838	1,5078	1,4889	1,4652	0,80456	1,4884	1,5148
0,34717	0,33644	1,4836	1,5066	1,4882	1,4658	0,77105	1,4880	1,5237
0,34952	0,33810	1,4853	1,5088	1,4893	1,4670	0,78780	1,4897	1,3594
0,34882	0,33717	1,4977	1,5225	1,5019	1,4784	0,83138	1,5023	1,4105
0,34546	0,33497	1,4868	1,5090	1,4908	1,4695	0,74422	1,4909	1,4614
0,34763	0,33694	1,4823	1,5045	1,4862	1,4650	0,74422	1,4864	1,4142
0,26138	0,25656	1,3262	1,3346	1,3278	1,3197	0,28160	1,3278	0,9202
0,28495	0,27958	1,3574	1,3669	1,3592	1,3500	0,31847	1,3592	1,0040
0,29658	0,29096	1,3829	1,3932	1,3848	1,3749	0,34529	1,3848	0,9988
0,29390	0,28817	1,3766	1,3868	1,3784	1,3687	0,34194	1,3785	1,0694
0,30497	0,29919	1,3934	1,4040	1,3954	1,3851	0,35535	1,3953	1,0167
0,30956	0,30353	1,4051	1,4162	1,4070	1,3965	0,37211	1,4072	1,0165
0,29800	0,29233	1,3900	1,4006	1,3920	1,3818	0,35535	1,3920	0,9921
0,21609	0,21146	1,4429	1,4560	1,4447	1,4327	0,43916	1,4453	0,7815
0,21839	0,21380	1,4136	1,4261	1,4159	1,4039	0,41905	1,4160	0,8068

Die für $\frac{m}{m_1}$ erhaltenen Werte sollen der Theorie nach der Diamagnetisierungskonstante der betreffenden Verbindungen proportional sein. Dieselben schwanken für die Fettverbindungen innerhalb nicht zu weiter Grenzen um den Wert 1. Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe ergeben sich nahezu doppelt so grosse Werte für die Diamagnetisierungskonstante, als man nach den bisher ausgeführten Bestimmungen besonders von Quincke erwarten sollte. Schon Herr Dr. Jahn hat gelegentlich seiner Untersuchung über die elektromagnetische Drehung auf diesen Umstand hingewiesen.

IV. Elektromagnetische Drehung in Salzlösungen und Einfluss der elektrolytischen Dissociation.

Betrachtet man bei gelösten Salzen die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene als eine additive Eigenschaft, berechnet man demnach aus den beobachteten Werten der molekularen Drehungen Atomrotationen, so muss die molekulare Drehung irgend einer Verbindung der Summe der Atomrotationen der die Verbindung bildenden chemischen Elemente gleich sein. Perkin fand, dass die aus den molekularen Drehungen organischer Verbindungen berechneten Atomrotationen zumeist nur Submultipla derjenigen sind, die sich für die anorganischen Verbindungen ergeben. Auf Grund dieser Ergebnisse sprach, wie schon oben erwähnt wurde, Herr Ostwald die Ansicht aus, dass bei den Erscheinungen der elektromagnetischen Drehung die elektrolytische Dissociation eine Rolle spiele, und zwar der Art, dass die in Wasser aufgelösten, also meist dissociierten anorganischen Verbindungen die Polarisationsebene stärker drehten als die nicht dissociierten organischen Verbindungen. Gestützt wurde diese Ansicht durch den direkt für den Einfluss der Dissociation sprechenden Versuch von Perkin, demzufolge die molekulare Drehung von in Wasser gelöstem Chlorwasserstoff gerade doppelt so gross ist als die, welche sich aus einer Lösung in Amyläther ergiebt.

Herr Dr. Jahn hat bereits darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn der Dissociationszustand wirklich einen Einfluss auf das Drehungsvermögen der Salze ausübt, diese in alkoholischen Lösungen jedenfalls ein kleineres Drehungsvermögen zeigen müssten, als

man für ihre Lösungen in Wasser findet, da die Salze in alkoholischen Lösungen nur wenig oder garnicht dissociiert sind. Für solche Versuche geeignet fand ich besonders einige Quecksilbersalze, da sich dieselben in mehreren organischen Flüssigkeiten mit grösster Leichtigkeit lösen. Um jedem etwaigen Zweifel in Hinsicht der Zusammensetzung der benutzten Salzlösungen vorzubeugen, wurde die Konzentration sämtlicher Lösungen durch quantitative analytische Bestimmungen ermittelt.

Lösungen von Calciumchlorid.

$CaCl_2$ in Wasser. Es wurde reines Chlorcalcium in Wasser aufgelöst, und sowohl eine Chlor- als auch eine Calciumbestimmung gemacht. ϱ bezeichne immer den Procentgehalt, d. h. 100 g der Lösung enthalten ϱ g aufgelöster Substanz. Die Chlorbestimmung wurde durch Fällen mittelst Silbernitrat ausgeführt.

14,0511 g Lösung gaben 4,4290 g AgCl $\varrho = 12{,}1928\%$.

Die Calciumbestimmung wurde durch Fällen mittelst oxalsauren Ammoniums und Glühen des Niederschlages zur Gewichtskonstanz ausgeführt.

16,7732 g Lösung gaben 1,0277 g CaO $\varrho = 12{,}1347\%$.

Es verhält sich also Ca:Cl = 0,10967:0,22038, d. h. der Theorie vollkommen entsprechend. Als Mittel ergiebt sich $\varrho = 12{,}1638\%$.

$CaCl_2$ in Alkohol. Das Chlorcalcium wurde bis zur Rotglut erhitzt, im Exsickator abgekühlt und in absolutem Alkohol gelöst. Es wurden zwei Calciumbestimmungen ausgeführt.

13,1066 g Lösung gaben 0,3743 g CaO $\varrho = 5{,}6560\%$
15,7922 - - - 0,4529 - CaO $\varrho = 5{,}6799$ -
Mittel $\varrho = 5{,}6680$ -

Lösungen von Quecksilberchlorid.

$HgCl_2$ in Wasser I. Für die Herstellung der Lösungen dieses Salzes wurde im Exsickator vollkommen getrocknetes Sublimat verwendet. Behufs Bestimmung des Quecksilbergehaltes der Lösungen wurde mit einer Ausnahme das Quecksilber mittelst Schwefelwasserstoffs ausgefällt. Das Quecksilbersulfid wurde auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, bis zur Gewichtskonstanz bei 105—110° getrocknet und gewogen. Die weniger konzentrierte Lösung stellte ich überall, wenn nichts anderes angegeben ist, durch Verdünnen der konzentrierteren her.

24,7933 g Lösung gaben 0,9619 g HgS $\varrho = 4{,}5284\%$
23,1005 - - - 0,8951 - HgS $\varrho = 4{,}5228$ -
Mittel $\varrho = 4{,}5256$ -

$HgCl_2$ in Wasser II. Diese Lösung wurde von neuem hergestellt.

24,9025 g Lösung gaben 0,9013 g HgS $\varrho = 4{,}2246\%$
23,0485 - - - 0,8333 - HgS $\varrho = 4{,}2201$ -
Mittel $\varrho = 4{,}2224$ -

$HgCl_2$ in Alkohol I.

25,3610 g Lösung gaben 5,1164 g HgS $\varrho = 23{,}5483\%$
21,3700 - - - 4,3114 - HgS $\varrho = 23{,}5494$ -
Mittel $\varrho = 23{,}5489$ -

$HgCl_2$ in Alkohol II.

19,5288 g Lösung gaben 1,9865 g HgS $\varrho = 11{,}8735\%$
17,5600 - - - 1,7882 - HgS $\varrho = 11{,}8867$ -
Mittel $\varrho = 11{,}8801$ -

$HgCl_2$ in Pyridin I.

22,2413 g Lösung gaben 3,3403 g HgS $\varrho = 17{,}5304\%$
15,6684 - - - 2,3534 - HgS $\varrho = 17{,}5320$ -
Mittel $\varrho = 17{,}5312$ -

$HgCl_2$ in Pyridin II. Diese Lösung wurde besonders hergestellt.

13,6838 g Lösung gaben 0,7693 g HgS $\varrho = 6{,}5622\%$
14,2069 - - - 0,8000 - HgS $\varrho = 6{,}5728$ -
Mittel $\varrho = 6{,}5675$ -

$HgCl_2$ in Amylalkohol.

19,0668 g Lösung gaben 1,8533 g HgS $\varrho = 10{,}9997\%$
17,1614 - - - 1,6158 - HgS $\varrho = 10{,}9898$ -
Mittel $\varrho = 10{,}9948$ -

$HgCl_2$ in Aceton.

14,3897 g Lösung gaben 4,4693 g HgS $\varrho = 36{,}2533\%$
14,1289 - - - 4,3872 - HgS $\varrho = 36{,}2442$ -
Mittel $\varrho = 36{,}2488$ -

Lösungen von Quecksilberjodid.

HgJ_2 in Alkohol I. Für die Lösungen dieses Salzes wurde bei 100° getrocknetes Quecksilberjodid verwandt. Zwei Quecksilberbestimmungen ergaben folgende Resultate:

17,7922 g Lösung gaben 0,1053 g HgS $\varrho = 1{,}1564\%$
13,4512 - - - 0,1018 - HgS $\varrho = 1{,}4788$ -

Da die Bestimmungen wegen des geringen Procentgehaltes der Lösung an Quecksilberjodid beträchtlich von einander abweichen, bestimmte ich den Procentgehalt folgendermassen. Ich liess von abgewogenen Mengen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Exsickator über Schwefelsäure den Alkohol sich verflüchtigen und wog die zurückgebliebenen kleinen roten Krystalle von Quecksilberjodid.

14,4046 g Lösung gaben 0,2650 g HgJ_2 $\varrho = 1{,}8397\%$
16,5462 - - - 0,3031 - HgJ_2 $\varrho = 1{,}8318$ -
Mittel $\varrho = 1{,}8358$ -

HgJ_2 in Alkohol II. Diese Lösung wurde besonders hergestellt.

15,5410 g Lösung gaben 0,2657 g HgJ_2 $\varrho = 1{,}7097\%$
18,8628 - - - 0,3233 - HgJ_2 $\varrho = 1{,}7140$ -
Mittel $\varrho = 1{,}7119$ -

HgJ_2 in Pyridin I. Es wurden wieder Quecksilberbestimmungen gemacht.

21,1215 g Lösung gaben 1,8861 g HgS $\varrho = 10{,}4232\%$
20,7841 - - - 1,8580 - HgS $\varrho = 10{,}4348$ -
Mittel $\varrho = 10{,}4290$ -

HgJ_2 in Pyridin II.

23,4592 g Lösung gaben 1,6014 g HgS $\varrho = 7{,}9680\%$
22,8098 - - - 1,5607 - HgS $\varrho = 7{,}9864$ -
15,9775 - - - 1,0990 - HgS $\varrho = 8{,}0288$ -
Mittel $\varrho = 7{,}9944$ -

Lösungen von Quecksilbercyanid.

$Hg(CN)_2$ in Wasser I.

22,2519 g Lösung gaben 1,6180 g HgS $\varrho = 7{,}8982\%$
22,2778 - - - 1,6174 - HgS $\varrho = 7{,}8860$ -
Mittel $\varrho = 7{,}8921$ -

$Hg(CN)_2$ in Wasser II.

26,6818 g Lösung gaben 1,3273 g HgS $\varrho = 5{,}4034\%$
23,2701 - - - 1,1577 - HgS $\varrho = 5{,}4040$ -
Mittel $\varrho = 5{,}4037$ -

$Hg(CN)_2$ in Wasser III. Diese Lösung wurde besonders hergestellt.

25,4082 g Lösung gaben 1,7540 g HgS $\varrho = 7{,}4986\ \%$
22,3194 - - - 1,5417 - HgS $\varrho = 7{,}5032$ -
Mittel $\varrho = 7{,}5009$ -

$Hg(CN)_2$ in Alkohol I.

18,9765 g Lösung gaben 1,4354 g HgS $\varrho = 8{,}2162\%$
15,3867 - - - 1,1651 - HgS $\varrho = 8{,}2250$ -
Mittel $\varrho = 8{,}2206$ -

$Hg(CN)_2$ in Alkohol II.

18,2993 g Lösung gaben 0,9767 g HgS $\varrho = 5{,}9327\%$
15,7393 - - - 0,8401 - HgS $\varrho = 5{,}7979$ -
Mittel $\varrho = 5{,}8653$ -

$Hg(CN)_2$ in Pyridin I.

18,0468 g Lösung gaben 4,8810 g HgS $\varrho = 29{,}3787\%$
17,5554 - - - 4,8109 - HgS $\varrho = 29{,}7673$ -
21,2236 - - - 5,7951 - HgS $\varrho = 29{,}6593$ -
Mittel $\varrho = 29{,}6018$ -

$Hg(CN)_2$ in Pyridin II.

23,5732 g Lösung gaben 5,0302 g HgS $\varrho = 23{,}1789\%$
18,3594 - - - 3,9342 - HgS $\varrho = 23{,}2761$ -
Mittel $\varrho = 23{,}2275$ -

Die Quecksilbersulfid-Niederschläge setzten sich nach genügendem Hindurchleiten von Schwefelwasserstoffgas stets klar ab, und auch die Filtrate wurden in allen Fällen klar erhalten. Aus den Lösungen in Pyridin wurde zuweilen das Quecksilber als schönes rotes Quecksilbersulfid, also Zinnober, gefällt. Dieses war bei den Lösungen von Quecksilberjodid in Pyridin immer der Fall. Um zu entscheiden, ob das aus den Lösungen in Pyridin gefällte Quecksilbersulfid auch chemisch rein ist, wurde der Quecksilbergehalt des Niederschlages durch die übliche Methode — Glühen mit Kalk und Wägen des aufgesammelten und im Exsickator getrockneten Quecksilbertropfens — bestimmt. Es ergaben sich mit der Theorie befriedigend übereinstimmende Resultate.

Die Bestimmung der elektromagnetischen Drehung der Lösungen in Alkohol, Pyridin, Amylalkohol und Aceton musste, um der Ver-

dunstung des Lösungsmittels und dem Auskrystallisieren der gelösten Substanz vorzubeugen, möglichst schnell ausgeführt werden. Die Beobachtungen der elektromagnetischen Drehung selbst gingen gut von statten bis auf die Lösungen in Pyridin. Bei diesen war es meist nicht möglich, bei Einstellung auf die Nulllage die Mikrometerschraube zu verwenden, da wegen der starken Lichtabsorption und der Färbung dieser Lösungen das Gesichtsfeld in der Nähe der Nulllage zu dunkel wurde. Ausserdem trat nach Verlauf von ungefähr zehn Minuten nach Stromschluss stets die unangenehme Schlierenbildung auf. Es war daher notwendig, von den Pyridin-Lösungen immer eine grössere Reihe von Beobachtungen zu machen, um zu annehmbaren Resultaten zu gelangen. Da ich diesen Teil der Arbeit im Winter ausführte, und die Zimmertemperatur innerhalb enger Grenzen um 16° schwankte, so sind die Dichten alle bei 16° bestimmt worden, sofern nichts anderes bemerkt ist. Die Resultate der Messungen der elektromagnetischen Drehung sind in der folgenden Tabelle enthalten, in der unter w′ die Drehungen verzeichnet sind, die ich hätte finden müssen, um die aus allen Beobachtungen als Mittel berechnete specifische Drehung des betreffenden Salzes zu erhalten. Die Differenz zwischen w und w′ giebt so ein Mass für die Übereinstimmung der erhaltenen Werte.

Substanz	d_4^{16}	ϱ	l	l_1	τ	μ	J	D	w	w'	s	S
Wasser					15	788,1	0,78312	78,877	100,721			
H_2O					15	809,0	0,80390	80,327	99,922			
					15	728,6	0,72400	72,458	100,081			
					15	792,0	0,78702	78,182	99,342			
					15	732,9	0,72827	73,348	100,716			
					15	749,1	0,74437	74,597	100,214			
					16	624,1	0,58139	58,777	101,098			
					15	585,4	0,58170	57,754	99,284			
					15	568,4	0,56481	57,364	101,564			
					14	712,4	0,75845	75,713	99,825			
					14	674,5	0,71811	71,998	100,260			
					14	693,2	0,73802	73,402	99,458			
					14	675,3	0,71897	72,798	101,253			
					15	754,7	0,74993	74,504	99,348			
					16	824,7	0,76828	77,230	100,523			
	0,99900								100,242		1,0000	1,000
Äthylalkohol					15	803,8	0,79873	68,523	85,790			
C_2H_6O					15	821,1	0,81592	70,722	86,676			
					15	818,2	0,81304	70,303	86,470			
					15	840,3	0,83498	70,203	84,078			
	0,79433								85,754		1,0759	2,750
Pyridin					16	869,9	0,81038	159,743	197,118			
C_5H_5N					15	916,2	0,91042	180,133	197,855			
					14	835,2	0,88920	176,536	198,532			
					15	895,9	0,89024	176,152	197,868			
	0,98169								197,845		2,0085	8,819
Amylalkohol					16	893,0	0,83190	82,134	98,730			
$C_5H_{12}O$					15	818,8	0,81364	80,098	98,444			
					15	813,9	0,80876	79,345	98,108			
	0,81304								98,428		1,2065	5,899

Aceton C_3H_6O	$d_4^{21,2}$ = 0,79472				8	457,5	0,85240	73,173	85,844			
					8	452,2	0,84252	72,692	86,278			
					8	442,4	0,82427	71,142	86,308			
									86,143		1,0803	3,481
$CaCl_2$ in Wasser					17	885,2	0,77612	92,548	119,244			
					15	786,2	0,78123	92,512	118,419			
					15	775,2	0,77030	91,193	118,386			
	1,10489	12,1638%	0,134397	0,970493					118,684	117,473	1,5798	9,733
$CaCl_2$ in Alkohol					17	933,6	0,81856	74,618	91,160			
					16	877,7	0,81766	75,140	91,896			
					15	807,3	0,80220	74,145	92,428			
	0,83636	5,6680%	0,047404	0,788956					91,830	92,258	1,3995	8,622
$HgCl_2$ in Wasser I					15	752,5	0,74775	77,633	103,821			
					16	827,0	0,77042	79,987	103,821			
					15	779,5	0,77458	79,672	102,856			
	1,03806	4,5256%	0,046979	0,991081					103,500	103,702	0,8599	12,952
$HgCl_2$ in Wasser II					15	844,6	0,83926	86,828	103,457			
					15	835,0	0,82974	85,524	103,074			
					15	823,2	0,81802	85,176	104,126			
	1,03491	4,2224%	0,043698	0,991212					103,552	103,417	0,9334	14,060
$HgCl_2$ in Alkohol I					15	827,6	0,82238	84,746	103,050			
					15	809,8	0,80470	82,892	103,010			
					15	805,3	0,80022	80,460	100,547			
	0,99885	23,5489%	0,235217	0,763633					102,205	103,741	0,8374	12,614

Substanz	d_4^{16}	ϱ	l	l_1	τ	μ	J	D	w	w'	s	S
$HgCl_2$ in Alkohol II					15	832,3	0,82704	77,912	94,204			
					16	853,8	0,79538	75,220	94,570			
					15	845,4	0,84006	78,554	93,510			
	0,88572	11,8801%	0,105224	0,780496					94,094	93,789	0,9314	14,030
$HgCl_2$ in Pyridin I					12	718,3	0,89222	193,250	216,595			
					12	704,7	0,87530	179,658	205,252			
					10	573,3	0,85452	189,939	222,275			
					11	640,2	0,86750	177,628	204,757			
					10	563,5	0,83990	177,563	211,410			
					10	578,4	0,86212	178,979	207,600			
					10	579,1	0,86316	183,852	213,000			
					9	514,2	0,85158	175,300	205,848			
					10	571,8	0,85228	181,708	213,200			
	1,15228	17,5312%	0,202009	0,950271					211,105	209,807	0,9665	14,559
$HgCl_2$ in Pyridin II					10	577,3	0,86048	175,384	203,823			
					10	567,2	0,84544	169,496	200,486			
					11	632,9	0,85762	172,408	201,033			
					11	639,4	0,86640	175,748	202,848			
					11	635,3	0,86086	174,132	202,277			
					10	559,2	0,83350	168,292	201,905			
					10	557,2	0,83052	168,962	203,443			
	1,03884	6,5675%	0,068226	0,970614					202,259	201,792	0,9705	14,619
$HgCl_2$ in Amylalkohol					12	668,0	0,82974	87,592	105,566			
					11	612,2	0,82954	87,490	105,468			
					12	683,8	0,84936	89,088	104,888			
	0,89550	10,9948%	0,098460	0,797040					105,307	105,408	0,8922	13,440

$HgCl_2$ in Aceton	$d_4^{21,7}$ = 1,15854	36,2488%	0,419960	0,738580	8	432,1	0,80506	92,358	114,721			
					8	427,1	0,79576	91,950	115,550			
					9	476,5	0,78915	90,515	114,700			
									114,989	118,089	0,8290	12,487
$Hg J_2$ in Alkohol I	0,80718	1,8358%	0,014818	0,792362	16	882,0	0,82166	73,385	89,314			
					16	864,7	0,80554	71,572	88,848			
					15	806,2	0,80110	69,547	86,814			
									88,324	88,259	1,8720	47,206
$Hg J_2$ in Alkohol II	0,80597	1,7119%	0,013798	0,792172	12	687,5	0,85394	74,338	87,052			
					12	676,3	0,84004	74,562	88,760			
					12	679,1	0,84350	74,217	87,986			
									87,932	88,051	1,7423	43,934
$Hg J_2$ in Pyridin I	1,14817	10,4290%	0,119741	1,028429	11	621,8	0,84256	194,541	230,894			
					12	660,7	0,82066	189,539	230,963			
					11	625,4	0,84744	194,573	229,600			
					11	613,2	0,83090	191,104	229,995			
					11	596,5	0,80828	186,565	230,817			
									230,453	229,230	1,9301	48,669
$Hg J_2$ in Pyridin II	1,10535	7,9944%	0,088365	1,016985	11	611,2	0,82818	183,004	220,968			
					10	567,5	0,84588	186,857	220,900			
					11	621,3	0,84188	184,752	219,453			
					10	558,2	0,83202	184,608	221,880			
					10	556,1	0,82888	182,646	220,355			
					10	554,3	0,82618	182,013	220,305			
									220,642	221,169	1,7691	44,610

Substanz	d_4^{16}	ϱ	l	l_1	τ	μ	J	D	w	w'	s	S
$Hg(CN)_2$ in Wasser I					17	981,3	0,86038	88,532	102,898			
					15	855,6	0,85020	87,280	102,657			
					17	998,6	0,87554	90,415	103,267			
	1,06376	7,8921%	0,083954	0,979806					102,940	102,461	0,5491	7,698
$Hg(CN)_2$ in Wasser II					17	939,6	0,82382	84,304	102,333			
					15	830,8	0,82556	83,814	101,524			
					16	875,1	0,81523	83,234	102,098			
					18	999,1	0,82733	84,266	101,852			
					15	834,3	0,82903	84,428	101,840			
					15	844,7	0,83936	85,600	101,981			
	1,04246	5,4037%	0,056331	0,986129					101,940	101,730	0,5290	7,416
$Hg(CN)_2$ in Wasser III					15	820,7	0,81552	83,380	102,242			
					14	733,8	0,78125	79,735	102,060			
					14	745,1	0,79327	81,617	102,886			
	1,06049	7,5009%	0,079546	0,980944					102,398	102,357	0,4971	6,969
$Hg(CN)_2$ in Alkohol I					15	888,7	0,88310	77,587	87,858			
					16	920,5	0,85752	75,157	87,646			
					16	911,3	0,84894	74,993	88,336			
	0,85273	8,2206%	0,070100	0,782630					87,946	87,952	0,4913	6,887
$Hg(CN)_2$ in Alkohol II					15	797,8	0,79276	68,607	86,542			
					14	744,6	0,79274	69,013	87,056			
					14	765,0	0,81446	70,847	86,986			
	0,83484	5,8653%	0,048966	0,785874					86,862	87,258	0,4113	5,766

$Hg(CN)_2$ in Pyridin I					10	577,9	0,86138	174,880	203,024			
					11	649,2	0,87970	179,996	204,610			
					11	637,2	0,86344	172,196	199,429			
					15	843,1	0,83778	167,781	200,268			
					13	732,4	0,83975	167,627	199,614			
					12	677,7	0,84178	165,969	197,164			
					12	690,7	0,85792	170,444	198,668			
					12	686,6	0,85282	165,742	194,343			
					10	571,9	0,85244	170,240	199,709			
	1,28155	29,6018%	0,379367	0,902183					199,650	200,557	0,4685	6,567
$Hg(CN)_2$ in Pyridin II					11	600,6	0,81384	162,993	200,277			
					11	612,7	0,83023	164,138	197,700			
					11	608,0	0,82386	166,462	202,050			
					12	661,9	0,82215	164,919	200,595			
					11	597,4	0,80950	161,611	199,641			
					11	610,8	0,82766	164,554	198,819			
					11	650,5	0,88146	179,572	203,724			
					11	643,5	0,87196	174,964	200,655			
					10	573,2	0,85438	170,365	199,400			
					11	633,6	0,85856	169,684	197,636			
					11	640,1	0,86736	173,744	200,314			
					10	576,9	0,85988	170,781	198,609			
	1,20198	23,2275%	0,279181	0,922799					199,955	199,766	0,4989	6,994

Die Mittel aus den Beobachtungen finden sich in der folgenden Tabelle.

Substanz	ϱ	s	S
$CaCl_2$ in Wasser . . .	12,1638 %	1,5798	9,733
Alkohol . . .	5,6680 %	1,3995	8,622
	Mittel	1,4897	9,178
$HgCl_2$ in Wasser I . . .	4,5256 %	0,8599	12,952
Wasser II . .	4,2224 %	0,9334	14,060
Alkohol I. . .	23,5489 %	0,8374	12,614
Alkohol II . .	11,8801 %	0,9314	14,030
Pyridin I . .	17,5312 %	0,9665	14,559
Pyridin II . .	6,5675 %	0,9705	14,619
Amylalkohol. .	10,9948 %	0,8922	13,440
Aceton . . .	36,2488 %	0,8290	12,487
	Mittel	0,9025	13,595
HgJ_2 in Alkohol I . . .	1,8358 %	1,8720	47,206
Alkohol II . . .	1,7119 %	1,7423	43,934
Pyridin I . . .	10,4290 %	1,9301	48,669
Pyridin II . . .	7,9944 %	1,7691	44,610
	Mittel	1,8284	46,105
$Hg(CN)_2$ in Wasser I .	7,8921 %	0,5491	7,698
Wasser II .	5,4037 %	0,5290	7,416
Wasser III .	7,5009 %	0,4971	6,969
Alkohol I .	8,2206 %	0,4913	6,887
Alkohol II .	5,8653 %	0,4113	5,766
Pyridin I .	29,6018 %	0,4685	6,567
Pyridin II .	23,2275 %	0,4989	6,994
	Mittel	0,4922	6,900

Die beobachteten Werte w zeigen in keinem Falle von den berechneten w′ eine Abweichung über die Grenzen der Beobachtungsfehler hinaus. Dies gilt auch für die Acetonlösung, wenn man den beträchtlichen Procentgehalt dieser Lösung an Sublimat und die leichte Verflüchtigung des Aceton in Erwägung zieht. Das specifische Drehungsvermögen eines Salzes ist also vollkommen unabhängig von der Konzentration der Lösung und der chemischen Natur des Lösungsmittels. Hieraus ergiebt sich aber unzweifelhaft, dass die elektrolytische Dissociation einen Einfluss, wie ihn Herr Ostwald annimmt, auf das Drehungsvermögen der Salze nicht haben kann.

Herr Dr. Jahn hatte in seiner Arbeit gefunden, dass für die Chloride und Jodide der verschiedenen Metalle die von äquivalenten Mengen der Salze hervorgerufenen molekularen Drehungen ange-

nähert gleich gross sind, und dass ferner die Drehung der Jodide ungefähr viermal so gross ist als die Drehung der Chloride. Als molekulare Drehung der Chloride einwertiger Metalle ergab sich ungefähr die Zahl 5. Die von mir beobachteten molekularen Drehungen des Calciumchlorid, Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid sind nur angenähert von derselben Grössenordnung:

$$\begin{aligned} Ca\,Cl_2 \quad & 9{,}178 = 2 \times 4{,}589 \\ Hg\,Cl_2 \quad & 13{,}595 = 2 \times 6{,}7975 \\ Hg\,J_2 \quad & 46{,}105 = 8 \times 5{,}763. \end{aligned}$$

Das Sublimat in wässriger Lösung hat jedoch unverkennbar ein bedeutend grösseres Drehungsvermögen als das Calciumchlorid. Auch diese Beobachtung spricht gegen die Annahme von Herrn Ostwald, derzufolge man für das wenig dissociierte Quecksilberchlorid eine geringere Drehung hätte erwarten sollen.

Ich wende mich nun zu dem merkwürdigen Versuch von Perkin, demzufolge die molekulare Drehung von in Wasser gelöstem Chlorwasserstoff gerade doppelt so gross sein soll als die, welche sich aus einer Lösung in Amyläther ergiebt. Leider hat Perkin in diesem Falle weder angegeben, wie die Lösung von Chlorwasserstoff in Amyläther hergestellt, noch auf welche Weise der Procentgehalt an Chlorwasserstoff ermittelt wurde. Herr Dr. Jahn hatte die Vermutung ausgesprochen, dass der Chlorwasserstoff den Amyläther zu Amylchlorid und Amylalkohol umsetzt gemäss der Gleichung

$$(C_5H_{11})_2O + HCl = C_5H_{11}Cl + C_5H_{11}OH.$$

Es fragt sich nun, ob sich diese Annahme mit den Beobachtungen Perkin's vereinigen lässt. Dieser hat zwei Lösungen von Chlorwasserstoff in Amyläther untersucht. Die eine Lösung enthielt $\varrho = 10{,}68\%$ HCl, die Dichte betrug $d = 0{,}8146$ und es war $\frac{w}{w_1} = 1{,}0205$. Berechnet man nun, welchen Wert man für $\frac{w}{w_1}$ erhält unter der Annahme, dass die Lösung ein Gemisch von Amyläther, Amylchlorid und Amylalkohol war, also kein Chlorwasserstoffgas als solches mehr enthielt, so hätte gemäss dem Chlorgehalt von $10{,}3864\%$ die Lösung $31{,}1908\%$ $C_5H_{11}Cl$ und $25{,}7853\%$ $C_5H_{12}O$ enthalten müssen. In der Volumeneinheit der Lösung befinden sich also

$l_1 = 0{,}350475$ g $C_{10}H_{22}O$
$l = 0{,}254082$ - $C_5H_{11}Cl$
$l' = 0{,}210043$ - $C_5H_{12}O$.

Die entsprechenden specifischen Drehungen sind:

$s_1 = 1{,}2737$ $\quad s = 1{,}2102$ und $s' = 1{,}2065$.

Nun folgt aus der allgemeinen Gleichung

$$w = s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + s\, l \frac{w_1}{d_1} + s'\, l' \frac{w_1}{d_1},$$

wenn man die Dichte des Wassers $d_1 = 1$ setzt,

$$\frac{w}{w_1} = s_1 l_1 + s\, l + s'\, l'.$$

Setzt man die obigen Werte ein, so ergiebt sich $\frac{w}{w_1} = 1{,}0073$, während Perkin den Wert $\frac{w}{w_1} = 1{,}0205$ gefunden hat. Um eine bessere Vorstellung zu bekommen, um wieviel die beiden Werte von einander abweichen, ist es am besten, die beiden Werte w in Winkelminuten zu berechnen, wenn die Untersuchungen Perkin's mit meinem Apparate ausgeführt worden wären. Setzen wir also $w_1 = 100{,}242'$, so ist die dem Werte 1,0205 entsprechende Drehung $w = 102{,}298'$ und die dem Werte 1,0073 entsprechende Drehung $w = 100{,}977'$. Demnach beträgt die Differenz nur 1,321'. Betreffs der anderen Lösung macht Perkin folgende Angaben: $\varrho = 12{,}82\%$ HCl, $d = 0{,}8221$ und $\frac{w}{w_1} = 1{,}0361$. Führt man die Rechnung wie oben aus, so ergiebt sich $\frac{w}{w_1} = 1{,}0105$. Die Differenz der Werte beträgt in Winkelminuten 2,567'. Angesichts dieser Resultate wird man daher zugeben müssen, dass die Annahme einer Zersetzung des Amyläther durch Chlorwasserstoffgas den Beobachtungen Perkin's in keiner Weise widerspricht.

Was nun meine eigenen Untersuchungen betrifft, die ich in dieser Hinsicht angestellt habe, so scheinen dieselben auch für die Annahme einer Zersetzung zu sprechen. Ich leitete bis zur Sättigung das aus Natriumchlorid und konzentrierter Schwefelsäure hergestellte und vollkommen getrocknete Chlorwasserstoffgas durch den

Amyläther hindurch, und zwar bei einer Temperatur von 0°, um einer Zersetzung des Amyläther möglichst vorzubeugen. Es wurde jedoch nur wenig Chlorwasserstoff absorbiert, und als sich die Lösung allmählich wieder auf Zimmertemperatur erwärmte, entwich von dem absorbierten Chlorwasserstoffgas eine beträchtliche Menge. Da die Lösung aber noch nach tagelangem Stehen — sie befand sich in einem Einschlussrohr mit kapillarer Öffnung — so stark rauchte, dass von einer Untersuchung abgesehen werden musste, wurde ein Strom trockener Luft durch die Lösung geleitet, um das nicht absorbierte Chlorwasserstoffgas aus derselben zu vertreiben. Obgleich die so resultierende Lösung auch noch ein wenig rauchte, wurde mit derselben eine Versuchsreihe ausgeführt. Die betreffs der Dichten und der Drehungen erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Substanz	d_4^{16}	τ	μ	J	D	w	s	S
Amyläther $C_{10}H_{22}O$		10	542,0	0,80787	81,068	100,349		
		9	484,7	0,80273	79,640	99,210		
		8	431,8	0,80450	79,822	99,218		
		9	482,6	0,79926	79,877	99,938		
	0,77992					99,678	1,2737	11,181
HCl in Amyläther		9	514,3	0,85176	86,147	101,140		
		9	513,8	0,85092	85,628	100,630		
		9	511,4	0,84696	85,390	100,821		
		9	504,0	0,83470	85,104	101,958		
	0,78436					101,137	—	—

Es wurden vier Chlorbestimmungen vorgenommen auf zwei verschiedene Weisen. Nach der einen Methode wurde eine abgewogene Menge der Lösung mit einer Auflösung von Ammoniak in Alkohol versetzt, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hatte. Diese Mischung wurde auf dem Wasserbad eingedampft, mit Wasser versetzt, und dann durch Silbernitrat das Chlor als Chlorsilber gefällt. Bei einer eventuellen Zersetzung des Amyläther wurde nach dieser Methode das Chlor des möglicherweise entstandenen Amylchlorid nicht mitbestimmt. Die beiden nach dieser Methode vorgenommenen Analysen ergaben folgende Resultate:

21,7091 g Lösung gaben 0,9170 g AgCl 1,0446% Cl
33,3048 - - - 1,4330 - AgCl 1,0640 - Cl
Mittel 1,0543 - Cl.

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde eine abgewogene Menge der Lösung mit chlorfreiem Kalk in einer Verbrennungsröhre geglüht, der ganze Inhalt der Röhre alsdann in chlorfreier verdünnter Salpetersäure aufgelöst, und die Lösung wieder mit Silbernitrat gefällt. Bei dieser Methode wurde auch das Chlor des Amylchlorid bestimmt. Die Resultate sind:

1,6322 g Lösung gaben	0,0991 g AgCl	1,5014% Cl
1,5649 - - -	0,0898 - AgCl	1,4191 - Cl
	Mittel	1,4603 - Cl.

Es ergiebt sich also, dass ein kleiner Teil des Amyläther zersetzt ist, und dass mithin in der Lösung Amyläther, Chlorwasserstoff, Amylchlorid und Amylalkohol enthalten sind. Dem Amylchlorid entsprechen 0,4060% Cl. Die Lösung enthält demnach 1,0841% HCl, 1,2193% $C_5H_{11}Cl$ und 1,0079% $C_5H_{12}O$. In der Volumeneinheit der Lösung befinden sich also

$$l_1 = 0{,}758388 \text{ g } C_{10}H_{22}O$$
$$l = 0{,}008503 \text{ - } HCl$$
$$l' = 0{,}009563 \text{ - } C_5H_{11}Cl$$
$$l'' = 0{,}007906 \text{ - } C_5H_{12}O.$$

Die entsprechenden specifischen Drehungen sind

$$s_1 = 1{,}2737 \qquad s' = 1{,}2102 \qquad s'' = 1{,}2065.$$

Gesucht wird die specifische Drehung s des Chlorwasserstoff. Aus der allgemeinen Gleichung

$$w = s_1 l_1 \frac{w_1}{d_1} + s\, l \frac{w_1}{d_1} + s'\, l' \frac{w_1}{d_1} + s''\, l'' \frac{w_1}{d_1}$$

folgt

$$s = \frac{\frac{w\, d_1}{w_1} - s_1 l_1 - s' l' - s'' l''}{l}.$$

Setzt man die Werte ein, so ergiebt sich für Chlorwasserstoff

$$s = 2{,}4528 \qquad \text{und} \qquad S = 4{,}967.$$

Aus der wässerigen Lösung dieser Säure ergab sich

nach Perkin die specifische Drehung 2,115,
nach Herrn Dr. Jahn die specifische Drehung 2,3046.

Chlorwasserstoff dreht also in Wasser und Amyläther die Polarisationsebene gleich stark, und es ist mithin von einem Einfluss der elektrolytischen Dissociation nichts zu merken.

Es sei noch bemerkt, dass ich versucht habe, für Chlorwasserstoff ein anderes Lösungsmittel zu finden, das sicherlich nicht zersetzt werden würde. So habe ich Lösungen in Äthylenchlorid, Benzol, Toluol und Metaxylol darzustellen versucht, doch absorbierten diese Flüssigkeiten so wenig Chlorwasserstoffgas, dass der Procentgehalt der Lösungen zwischen 0,1483% und 0,7626% lag. Da dieselben überdies noch stark rauchten, so nahm ich von einer weiteren Untersuchung dieser Lösungen Abstand.

V. Elektromagnetische Drehung von Doppelsalzen und Gemischen zweier Salze.

De la Rive sprach zuerst die Ansicht aus, dass man sich mit Vorteil der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene bedienen könnte, um einfach physikalische Auflösungen oder schwache Verbindungen von chemischen, wohl definierten Verbindungen zu unterscheiden. Für Flüssigkeiten hat Perkin diesen Satz bereits verifiziert, doch liegen analoge Beobachtungen für Salzlösungen bisher nicht vor. Ich beschloss deshalb, in dieser Hinsicht einige Doppelsalze und Gemische von Salzen zu untersuchen. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen das Wasser. Zur Kontrolle wurden die Drehungen von fünf Salzen ermittelt. Es mögen zunächst wieder die Resultate der quantitativen Analysen der Lösungen angegeben werden.

Lösung von Na_2SO_4. Eine abgewogene Menge der Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand geglüht.

32,1197 g Lösung gaben	3,0197 g Na_2SO_4	$\varrho = 9{,}4014\%$
25,1793 - - -	2,3687 - Na_2SO_4	$\varrho = 9{,}4072$ -
	Mittel	$\varrho = 9{,}4043$ -

Lösung von KJ. Es wurden zwei Jodbestimmungen durch Fällen von Jodsilber mittelst Silbernitrat ausgeführt.

29,7041 g Lösung gaben	13,6460 g AgJ	$\varrho = 32{,}4764\%$
29,3746 - - -	13,5034 - AgJ	$\varrho = 32{,}4985$ -
	Mittel	$\varrho = 32{,}4875$ -

Lösung von $MnSO_4$. Das Mangan wurde durch Ausfällen von Mangancarbonat mittelst Natriumcarbonat und Glühen des Niederschlages zur Gewichtskonstanz als Manganoxyduloxyd bestimmt.

29,2500 g Lösung	gaben	4,5763 g	Mn_3O_4	$\varrho = 30{,}9736\%$
25,8066 - - -		3,9973 -	Mn_3O_4	$\varrho = 30{,}6643$ -
			Mittel	$\varrho = 30{,}8190$ -

Lösung von $CdSO_4$ I. Das Kadmium wurde als Kadmiumsulfid bestimmt.

19,0075 g Lösung	gaben	3,8639 g	CdS	$\varrho = 29{,}3607\%$
24,7959 - - -		5,0766 -	CdS	$\varrho = 29{,}5700$ -
			Mittel	$\varrho = 29{,}4654$ -

Lösung von $CdSO_4$ II.

27,4762 g Lösung	gaben	4,0631 g	CdS	$\varrho = 21{,}3580\%$
25,3183 - - -		3,7472 -	CdS	$\varrho = 21{,}3762$ -
			Mittel	$\varrho = 21{,}3671$ -

Lösung von $MgSO_4$ I. Das Magnesium wurde in der üblichen Weise als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

20,9140 g Lösung	gaben	2,1363 g	$Mg_2P_2O_7$	$\varrho = 11{,}0451\%$
20,3875 - - -		2,0739 -	$Mg_2P_2O_7$	$\varrho = 10{,}9992$ -
			Mittel	$\varrho = 11{,}0222$ -

Lösung von $MgSO_4$ II.

19,4314 g Lösung	gaben	1,4982 g	$Mg_2P_2O_7$	$\varrho = 8{,}3370\%$
19,7701 - - -		1,5265 -	$Mg_2P_2O_7$	$\varrho = 8{,}3490$ -
			Mittel	$\varrho = 8{,}3430$ -

Lösung von $NaCl, HgCl_2$ I. Dieses Doppelsalz wurde durch Auflösen äquivalenter Mengen der beiden Salze in Wasser dargestellt. Das zuerst auskrystallisierte Doppelsalz wurde einmal umkrystallisiert. Das Salz war, wie die Analysen der damit hergestellten Lösungen erwiesen, vollkommen rein. Zunächst wurden zwei Quecksilberbestimmungen wieder durch Fällen von Quecksilbersulfid mittelst Schwefelwasserstoffs ausgeführt.

26,6892 g Lösung	gaben	2,8182 g	HgS	$\varrho = 14{,}9841\%$ $NaCl, HgCl_2$
25,2394 - - -		2,6513 -	HgS	$\varrho = 14{,}9066$ - $NaCl, HgCl_2$.

Zur Bestimmung des Natrium wurde eine abgewogene Menge der Lösung eingedampft, Schwefelsäure zugesetzt, wieder einge-

dampft und der Rückstand geglüht. Es hinterbleibt reines Natriumsulfat.

34,6959 g Lösung gaben 1,1161 g Na_2SO_4 $\varrho = 14{,}9203\%$ NaCl, $HgCl_2$.
Als Mittel ergiebt sich $\varrho = 14{,}9370$ - NaCl, $HgCl_2$.

Lösung von NaCl, $HgCl_2$ II.

25,3139 g Lösung gaben 1,9779 g HgS $\varrho = 11{,}0879\%$ NaCl, $HgCl_2$
24,2539 - - - 1,8877 - HgS $\varrho = 11{,}0446$ -
29,6117 - - - 0,7079 - Na_2SO_4 $\varrho = 11{,}0882$ -
Mittel $\varrho = 11{,}0736$ - NaCl, $HgCl_2$.

Lösung von 2 KJ, HgJ_2 I. Das Quecksilberjodid stellte ich durch Zusatz einer Jodkaliumlösung zu einer Sublimatlösung dar. Zu dem gut ausgewaschenen Quecksilberjodid setzte ich dann so viel Jodkaliumlösung, dass das erstere gerade gelöst wurde. Aus dieser Lösung liess ich das Kaliumquecksilberjodid auskrystallisieren und verwandte es zur Lösung. Zwei Quecksilberbestimmungen ergaben folgende Resultate:

23,3540 g Lösung gaben 0,8547 g HgS $\varrho = 12{,}3797\%$ 2KJ, HgJ_2
26,4675 - - - 0,9542 - HgS $\varrho = 12{,}1953$ -
Mittel $\varrho = 12{,}2875$ - 2KJ, HgJ_2.

Zur Bestimmung des Jodes wurde in einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, Kadmiumnitrat hinzugesetzt, bis kein Kadmiumsulfid mehr ausfiel, also kein Schwefelwasserstoff mehr vorhanden war, und in dem Filtrat das Jod durch Fällen von Jodsilber mittelst Silbernitrat bestimmt.

23,9530 g Lösung gaben 3,2790 g AgJ $\varrho = 11{,}4568\%$ 2KJ, HgJ_2.

Das Salz hatte also die angenommene Zusammensetzung.

Lösung von 2KJ, HgJ_2 II. Diese Lösung wurde in derselben Weise wie die erste Lösung hergestellt. Drei Quecksilberbestimmungen ergaben folgende Resultate:

33,3688 g Lösung gaben 1,2136 g HgS $\varrho = 12{,}3026\%$ 2KJ, HgJ_2
30,7353 - - - 1,1217 - HgS $\varrho = 12{,}3454$ -
22,3457 - - - 0,7969 - HgS $\varrho = 12{,}0633$ -
Mittel $\varrho = 12{,}2371$ - 2KJ, HgJ_2.

Eine Kaliumbestimmung geschah in der Weise, dass die Lösung eingedampft, Schwefelsäure zugesetzt, wieder eingedampft, der Rückstand geglüht und als reines Kaliumsulfat in Rechnung gebracht wurde.

27,8610 g Lösung gaben 0,7357 g K_2SO_4 $\varrho = 11{,}9064\%$ 2KJ, HgJ_2.

Die Reinheit des Doppelsalzes ist wohl hiermit erwiesen.

Lösung von 2 KJ, HgJ_2 III. Zwei Quecksilberbestimmungen ergaben folgende Resultate:

48,1652 g Lösung gaben	1,1325 g	HgS	$\varrho = 7{,}9535\%$	2KJ, HgJ_2
45,3913 - - -	1,0755 -	HgS	$\varrho = 8{,}0150$ -	
		Mittel	$\varrho = 7{,}9843\%$	2KJ, HgJ_2.

Eine Kaliumbestimmung ergab:

33,4065 g Lösung gaben 0,5752 g K_2SO_4 $\varrho = 7{,}7637\%$ 2KJ, HgJ_2.

Die Übereinstimmung im Procentgehalt ist in Anbetracht des hohen Molekulargewichtes des Kaliumquecksilberjodid vollkommen befriedigend.

Lösung von Na_2SO_4 und $MnSO_4$ I. Zur Lösung verwandte ich ein aus einer Auflösung dieser beiden Salze auskrystallisiertes Gemisch. Der Procentgehalt an Mangansulfat wurde wie oben ermittelt.

25,1682 g Lösung gaben	0,5994 g Mn_3O_4		4,7149% $MnSO_4$
25,3822 - - -	0,6147 - Mn_3O_4		4,7943 -
		Mittel	4,7546 - $MnSO_4$.

Für die Natriumsulfatbestimmung wurde das Mangan durch Schwefelammonium herausgefällt und im Filtrat durch Eindampfen und Glühen direkt das Natriumsulfat bestimmt.

46,4844 g Lösung gaben	3,6455 g Na_2SO_4		7,8424% Na_2SO_4
26,7113 - - -	2,1034 - Na_2SO_4		7,8746 -
		Mittel	7,8585 - Na_2SO_4.

Die Lösung enthält also $\varrho = 12{,}6131\%$ Na_2SO_4 und $MnSO_4$.

Lösung von Na_2SO_4 und $MnSO_4$ II. Zwei Mangananalysen ergaben:

46,6417 g Lösung gaben	0,8388 g Mn_3O_4		3,5603% $MnSO_4$
48,2215 - - -	0,8717 - Mn_3O_4		3,5788 -
		Mittel	3,5696 - $MnSO_4$.

Da diese Lösung aus der ersten durch Verdünnung erhalten wurde, so berechnet sich der Procentgehalt an Natriumsulfat zu 5,9000% Na_2SO_4. Die Lösung enthält also $\varrho = 9{,}4696\%$ Na_2SO_4 und $MnSO_4$.

Lösung von Na_2SO_4 und $CdSO_4$ I. Zur Lösung wurde wieder ein aus einer Auflösung dieser beiden Salze auskrystallisiertes Gemisch verwandt. Das Kadmium wurde wieder als Kadmiumsulfid, und im Filtrat gleich das Natriumsulfat als solches bestimmt.

26,5123 g Lösung gab.	0,8657 g CdS u.	1,8778 g Na_2SO_4	4,7161% $CdSO_4$ u. 7,0827% Na_2SO_4
22,4020 - - -	0,7326 - CdS -	1,5839 - Na_2SO_4	4,7232 - $CdSO_4$ - 7,0703 - Na_2SO_4
		Mittel	4,7197 - $CdSO_4$ - 7,0765 - Na_2SO_4.

Die Lösung enthält also $\varrho = 11{,}7962\%$ Na_2SO_4 und $CdSO_4$.

Lösung von Na_2SO_4 und $CdSO_4$ II.

25,7060 g Lösung gaben	0,6846 g CdS		3,8465% $CdSO_4$
23,0959 - - -	0,6084 - CdS		3,8047 -
		Mittel	3,8256 - $CdSO_4$.

Dem entsprechen 5,7360% Na_2SO_4. Die Lösung enthält also $\varrho = 9{,}5616\%$ Na_2SO_4 und $CdSO_4$.

Lösung von Na_2SO_4 und $MgSO_4$ I. Es wurden gemischt 236,32 g Lösung, enthaltend 9,4273% Na_2SO_4, und 195,90 g Lösung, enthaltend 8,3430% $MgSO_4$. Die Lösung enthält also 5,1544% Na_2SO_4 und 3,7814% $MgSO_4$, mithin $\varrho = 8{,}9358\%$ Na_2SO_4 und $MgSO_4$.

Lösung von Na_2SO_4 und $MgSO_4$ II. Es wurden zwei Magnesiumbestimmungen wie oben gemacht.

25,4636 g Lösung gaben	0,7007 g $Mg_2P_2O_7$		2,9754% $MgSO_4$
22,4330 - - -	0,6167 - $Mg_2P_2O_7$		2,9725 -
		Mittel	2,9740 - $MgSO_4$.

Dem entsprechen 4,0540% Na_2SO_4. Die Lösung enthält also $\varrho = 7{,}0280\%$ Na_2SO_4 und $MgSO_4$.

In der folgenden Tabelle sind wieder unter w′ die Drehungen verzeichnet, die man hätte finden müssen, um die als Mittel berechnete specifische Drehung zu erhalten. Die Werte unter w″ sind die Drehungen, die sich bei der Annahme ergeben, dass die von zwei in einer Lösung enthaltenen Salzen einzeln hervorgerufenen Drehungen sich in ihrer Wirkung einfach addierten.

Substanz	d_4^{16}	ϱ	l	l_1	τ	μ	J	D	w	w'	w''	s	S
Na_2SO_4					14	790,6	0,84172	86,994	103,352				
					12	671,0	0,83345	86,686	104,010				
					15	782,0	0,77707	79,970	102,912				
					13	666,0	0,76360	78,480	102,776				
	1,08655	9,4043%	0,102183	0,984367					103,262			0,4377	3,457
K J					17	881,9	0,77323	136,078	175,988				
					15	813,0	0,80787	142,227	176,052				
					15	794,6	0,78958	138,119	174,924				
	1,30238	32,4875%	0,423109	0,879271					175,656			2,0592	18,984
$MnSO_4$					14	788,1	0,83906	90,338	107,666				
					15	856,3	0,85090	90,762	106,665				
					16	881,3	0,82100	88,222	107,459				
					14	753,0	0,80168	87,928	109,680				
					14	755,8	0,80468	85,520	106,280				
	1,36267	30,8190%	0,419960	0,942710					107,550			0,3075	2,579
$CdSO_4$ I					18	1024,2	0,84810	93,556	110,310				
					16	875,6	0,81570	89,502	109,723				
					15	843,3	0,83798	92,784	110,723				
	1,36289	29,4654%	0,401580	0,961310					110,253	110,602		0,3423	3,955
II					16	944,0	0,87940	95,092	108,130				
					15	874,9	0,86938	92,894	106,851				
					14	806,0	0,85812	92,474	107,763				
	1,24211	21,3671%	0,265400	0,976710					107,583	107,352		0,3597	4,156
											Mittel	0,3510	4,056

$MgSO_4$	I					17	981,3	0,86038	88,798	103,207				
						16	925,6	0,86226	88,436	102,563				
						16	919,5	0,85658	88,282	103,062				
		1,11471	11,0222%	0,122866	0,991844					102,945	103,194		0,2776	1,851
	II					16	919,0	0,85613	87,954	102,736				
						16	897,0	0,83562	86,382	103,374				
						16	902,0	0,84030	85,928	102,258				
						16	902,1	0,84037	86,190	102,563				
		1,08558	8,3430%	0,090570	0,995010					102,731	102,548		0,3180	2,120
												Mittel	0,2978	1,986
$NaCl, HgCl_2$	I					15	831,2	0,82596	98,374	119,103				
						14	788,8	0,83980	99,595	118,594				
						15	852,7	0,84732	100,065	118,095				
		1,13310	14,9370%	0,169250	0,963850					118,597	118,746	114,290	1,2885	23,596
	II					13	746,4	0,85580	97,548	113,987				
						14	804,9	0,85694	96,530	112,645				
						15	848,9	0,84354	96,370	114,242				
		1,09528	11,0736%	0,121286	0,973994					113,626	113,521	110,328	1,3060	23,917
												Mittel	1,2973	23,757
$2KJ, HgJ_2$	I					15	818,5	0,81334	112,884	138,790				
						15	810,9	0,80578	112,695	139,855				
						16	857,6	0,79892	111,087	139,047				
		1,10148	12,2875%	0,135344	0,966136					139,232	139,116	123,099	3,1139	135,931
	II					16	884,9	0,82434	114,763	139,216				
						16	873,5	0,81373	113,353	139,300				
						15	791,5	0,78650	110,063	139,939				
		1,10380	12,2371%	0,135073	0,968727					139,484	139,290	123,306	3,1195	136,178
	III					17	956,7	0,83882	104,693	124,811				
						15	833,0	0,82775	103,657	125,229				
						16	879,6	0,81942	101,463	123,823				
		1,06491	7,9843%	0,085026	0,979884					124,620	124,815	114,753	3,0825	134,561
												Mittel	3,1053	135,557

Substanz		d_4^{16}	ϱ	l	l_1	τ	μ	J	D	w	w'	w''	s	S
Na_2SO_4 und $MnSO_4$	I					14	743,8	0,79190	82,456	104,124				
						14	758,0	0,80702	84,130	104,249				
						13	694,7	0,79652	82,764	103,905				
		1,12125	12,6131%	0,141429	0,979821					104,093	103,844	103,833	0,4070	
	II					17	909,0	0,79698	81,950	102,826				
						16	876,6	0,81662	83,472	102,216				
						15	806,6	0,80152	82,474	102,898				
		1,08765	9,4696%	0,102995	0,984655					102,645	102,824	102,817	0,3718	
												Mittel	0,3894	
Na_2SO_4 und $CdSO_4$	I					14	753,3	0,80202	82,958	103,438				
						13	716,4	0,82142	85,640	104,261				
						13	709,1	0,81304	84,248	103,621				
		1,11464	11,7962%	0,131482	0,983158					103,774	103,976	103,967	0,3883	
	II					14	805,5	0,85760	88,734	103,469				
						14	801,2	0,85300	88,210	103,412				
						15	849,1	0,84374	87,206	103,357				
		1,09120	9,5616%	0,104336	0,986864					103,412	103,250	103,243	0,4191	
												Mittel	0,4037	
Na_2SO_4 und $MgSO_4$	I					16	926,0	0,86264	88,924	103,083				
						16	914,4	0,85184	87,364	102,558				
						16	921,7	0,85864	87,868	102,333				
						15	853,8	0,84842	87,388	103,000				
		1,08620	8,9358%	0,097060	0,989140					102,745	102,835	102,939	0,3587	
	II					16	914,5	0,85192	86,850	101,947				
						15	857,1	0,85168	87,332	102,540				
						15	860,6	0,85516	87,102	101,855				
						15	854,8	0,84940	87,208	102,671				
						15	837,1	0,83182	85,524	102,816				
		1,06688	7,0280%	0,074978	0,991902					102,364	102,297	102,378	0,3769	
												Mittel	0,3678	

Aus der sehr guten Übereinstimmung zwischen den Werten w und w′ ist wieder ersichtlich, dass die specifische Drehung unabhängig von der Konzentration der Lösung ist. Bei der Vergleichung der Werte unter w″ mit denen von w ergiebt sich eine vollkommene Übereinstimmung für die drei Salzmischungen, während für die beiden Doppelsalze w um 3 bis 16 Minuten grösser als w″ ist. Es folgt hieraus, dass bei den drei Mischungen die Drehungen je zweier in einer Lösung enthaltenen Sulfate sich einfach addieren, dass dies aber nicht der Fall ist für das Natriumquecksilberchlorid und Kaliumquecksilberjodid. Es muss also bei diesen beiden Doppelsalzen eine feste chemische Verbindung eingetreten sein, ein Resultat, das man auch schon aus anderen Eigenschaften dieser beiden Doppelsalze gefolgert hat.

Am Ende des zweiten Teiles dieser Arbeit ist bereits abgeleitet worden, dass die specifische Drehung des Gemisches zweier Salze

$$s_1' = \frac{s\,l + s'\,l'}{l + l'}$$

sein müsste, wenn die von den beiden Salzen einzeln hervorgerufenen Drehungen sich einfach addierten. In der folgenden Tabelle finden sich die so berechneten specifischen Drehungen neben den wirklich beobachteten.

Substanz		Specifische Drehung beob.	berechn.
$NaCl, HgCl_2$	I	1,2885	1,0349
	II	1,3060	1,0349
$2KJ, HgJ_2$	I	3,1139	1,9259
	II	3,1195	1,9259
	III	3,0825	1,9259
Na_2SO_4 und $MnSO_4$	I	0,4070	0,3886
	II	0,3718	0,3886
Na_2SO_4 und $CdSO_4$	I	0,3883	0,4030
	II	0,4191	0,4030
Na_2SO_4 und $MgSO_4$	I	0,3587	0,3785
	II	0,3769	0,3785

Es ergiebt sich wieder, dass Übereinstimmung bei den Mischungen der Sulfate herrscht, nicht aber bei den beiden Doppelsalzen. Unter der Voraussetzung, dass die Drehungen sich einfach addierten, müsste auch die molekulare Drehung eines Doppelsalzes gleich der

Summe der molekularen Drehungen der beiden einzelnen Salze sein, da ja die in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Mengen der beiden Salze ihren Molekulargewichten proportional sind. Für die beiden Quecksilber-Doppelsalze müssten also die molekularen Drehungen sein:

		beobachtet:
$NaCl, HgCl_2$	$5{,}358 + 13{,}595 = 18{,}953$	23,757
$2\,KJ, HgJ_2$	$2 \times 18{,}984 + 46{,}105 = 84{,}073$	135,557.

Die Bestandteile der beiden Doppelsalze erlangen mithin, wenn sie sich zusammen in Lösung befinden, eine bedeutend grössere molekulare Drehung.

VI. Schluss.

Die folgende Tabelle enthält die specifischen und molekularen Drehungen der geprüften Substanzen.

Substanz	Formel	Specifische Drehung	Molekulare Drehung
Pentan	$C_5 H_{12}$	1,4525	5,811
Hexan	$C_6 H_{14}$	1,3940	6,661
Octan	$C_8 H_{18}$	1,3770	8,722
Dekan	$C_{10} H_{22}$	1,3927	10,988
Amylen	$C_5 H_{10}$	1,5891	6,180
Hexylen	$C_6 H_{12}$	1,5970	7,453
Octylen	$C_8 H_{16}$	1,5116	9,406
Decylen	$C_{10} H_{20}$	1,4460	11,247
Benzol	$C_6 H_6$	2,5918	11,230
Toluol	$C_7 H_8$	2,3541	12,031
Äthylbenzol	$C_8 H_{10}$	2,2632	13,327
Orthoxylol	$C_8 H_{10}$	2,2596	13,306
Metaxylol	$C_8 H_{10}$	2,1620	12,731
Paraxylol	$C_8 H_{10}$	2,1718	12,789
Propylbenzol	$C_9 H_{12}$	2,1592	14,394
Isopropylbenzol	$C_9 H_{12}$	2,1661	14,440
Mesitylen	$C_9 H_{12}$	1,9381	12,920
Pseudocumol	$C_9 H_{12}$	2,0651	13,767
Isobutylbenzol	$C_{10} H_{14}$	2,0863	15,531
Cymol	$C_{10} H_{14}$	2,0004	14,892
Methylalkohol	$C H_4 O$	0,9133	1,624
Äthylalkohol	$C_2 H_6 O$	1,0701	2,735
Propylalkohol	$C_3 H_8 O$	1,1269	3,756
Isopropylalkohol	$C_3 H_8 O$	1,1897	3,966
Isobutylalkohol	$C_4 H_{10} O$	1,1740	4,827
Amylalkohol	$C_5 H_{12} O$	1,2038	5,886
Diäthylketon	$C_5 H_{10} O$	1,1373	5,434
Äthylenchlorid	$C_2 H_4 Cl_2$	1,0043	5,518
Äthylidenchlorid	$C_2 H_4 Cl_2$	0,9756	5,360
Pyridin	$C_5 H_5 N$	2,0085	8,819
Aceton	$C_3 H_6 O$	1,0803	3,481
Amyläther	$C_{10} H_{22} O$	1,2737	11,181
Calciumchlorid	$Ca Cl_2$	1,4897	9,178
Quecksilberchlorid	$Hg Cl_2$	0,9025	13,595
Quecksilberjodid	$Hg J_2$	1,8284	46,105
Quecksilbercyanid	$Hg(CN)_2$	0,4922	6,900
Chlorwasserstoff	$H Cl$	2,4528	4,967
Natriumsulfat	$Na_2 SO_4$	0,4377	3,457
Kaliumjodid	$K J$	2,0592	18,984
Mangansulfat	$Mn SO_4$	0,3075	2,579
Kadmiumsulfat	$Cd SO_4$	0,3510	4,056
Magnesiumsulfat	$Mg SO_4$	0,2978	1,986
Natriumquecksilberchlorid	$Na Cl, Hg Cl_2$	1,2973	23,757
Kaliumquecksilberjodid	$2 K J, Hg J_2$	3,1053	135,557

Es sei nun gestattet, zum Schluss die Hauptresultate noch einmal zusammenzufassen.

Sowohl die Aussage de la Rive's, dass bei isomeren Verbindungen die Drehungen mit steigendem Siedepunkt grösser werden, als auch das Gesetz Henri Becquerel's, dass der Ausdruck

$$\frac{R}{n^2(n^2-1)},$$

in dem R das Drehungsvermögen und n der Brechungsindex einer Substanz ist, konstant ist, haben sich als unrichtig erwiesen.

Die molekularen Drehungen zeigen nur in geringem Grade einen additiven Charakter, d. h. sie sind ausgeprägt konstitutiv.

Entgegen Quincke, ist die specifische Drehung einer Substanz vollkommen unabhängig von der Konzentration der Lösung und dem Lösungsmittel. So dreht zum Beispiel auch Chlorwasserstoff in Wasser und Amyläther die Polarisationsebene gleich stark. Der Einfluss der elektrolytischen Dissociation auf die Erscheinungen der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene, wie ihn Herr Professor Ostwald annehmen zu müssen geglaubt hat, besteht nicht.

Während bei Mischungen von Natriumsulfat mit Mangansulfat, Kadmiumsulfat oder Magnesiumsulfat die Drehungen der Sulfate sich einfach addieren, ist dies beim Natriumquecksilberchlorid und Kaliumquecksilberjodid nicht der Fall.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Winter 1891 und Sommer 1892 in der physikalisch-chemischen Abteilung des zweiten chemischen Universitäts-Instituts durchgeführt. Herr Geheimrat Professor Dr. Landolt, der Leiter des Instituts, unterstützte mich dabei in liebenswürdiger Weise durch seinen Rat, wofür ich demselben meinen tiefgefühlten Dank ausspreche. Gleichfalls bin ich Herrn Dr. Jahn, auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternommen habe, für die vielfältigen Unterstützungen und Anregungen zu grossem Dank verpflichtet.

Thesen.

I.

Das Prinzip von der Erhaltung der Energie muss bereits beim Schulunterricht der ganzen Physik zu Grunde gelegt werden.

II.

Das absolute Masssystem muss schon auf der Schule gelehrt werden.

III.

Das Streben, die Mathematik und Physik zu popularisieren, ist nicht zu billigen.

IV.

So wenig ein Eingriff der Metaphysik in die Physik gestattet ist, ebenso wenig sollten von der Physik aus Übergriffe in das Gebiet der Metaphysik geschehen.

Vita.

Natus sum, Otto Paulus Hermannus Schönrock, Berolini die XII. mensis April. anni h. s. LXX, patre Augusto, matre Augusta e gente Stampfuss, quos morte mihi nuper ereptos valde lugeo. Fidem confiteor evangelicam.

Postquam per duodecim annos gymnasium reale Friedericianum Berolini frequentavi, testimonium maturitatis vere a. h. s. LXXXIX adeptus in civium universitatis Fridericae-Guilelmae Berolinensis numerum receptus sum atque per septem semestria studiis physicis et mathematicis incubui. Scholis et exercitationibus interfui virorum doctissimorum: Ascherson, Dieterici, Dilthey, Ebbinghaus, Engler, Fuchs, Glan, de Helmholtz, de Hofmann†, Hoppe, Jahn, Knoblauch, Kötter, Kronecker†, Kundt, Landolt, Paulsen, Planck, Rammelsberg, de Richthofen, Roth†, Schneider, Schulze, Schwarz, Schwendener, Zeller.

Inter sodales colloquiorum de rebus physicis viri cl. Kundt et Planck benigne me receperunt eisque maximo cum fructu interesse mihi licuit; non minore fructu societatis mathematicae paene per omnia semestria sodalis fui.

Quibus omnibus viris optime de me meritis, imprimis professoribus illis clarissimis Kundt et Planck, qui praecipue ad studium rerum physicarum me incitaverunt, summas gratias ago semperque habebo.